

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

ФЕДОРОВ ЯРОСЛАВ ВІТАЛІЙОВИЧ



УДК 541.49: 546.659 + 546.661 + 547.442– 54-386

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Sm (III) ТА Eu (III) З  
НЕНАСИЧЕНИМИ  $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ ТА МЕТАЛОПОЛІМЕРИ НА ЇХ  
ОСНОВІ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Трунова Олена Костянтинівна

доктор хімічних наук

старший науковий співробітник

Київ – 2016

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ</b>	4
<b>ВСТУП</b>	6
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b>	12
1.1 Загальна характеристика лантанідів та їх люмінесцентні властивості.	12
1.2 Загальна характеристика $\beta$ -дикетонів та методи їх синтезу.	15
1.3 Координаційні сполуки лантанідів з $\beta$ -дикетонами.	20
1.3.1 Синтез, спектральні властивості та будова $\beta$ -дикетонатів лантанідів.	20
1.3.2 Люмінесценція комплексів лантанідів з органічними лігандами.	25
1.4 Полімерні металокомплекси на основі ненасичених $\beta$ -дикетонів.	32
1.4.1. Синтез металополімерних комплексів.	32
1.4.2 Синтез та полімеризація комплексів металів з ненасиченими $\beta$ -дикетонами.	36
1.5 Органічні світлодіоди на основі комплексів лантанідів.	40
1.5.1 Будова та принцип роботи органічних світлодіодів.	40
1.5.2 Органічні світлодіоди на основі комплексів лантанідів.	42
1.5.3 Електролюмінесценція у органічних плівках, осаджених з розчину.	44
1.6 Висновки до розділу 1	46
<b>РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>	48
2.1 Вихідні речовини.	48
2.2 Методики синтезу ненасичених $\beta$ -дикетонів та комплексів лантанідів на їх основі.	49
2.3 Методика одержання полімерів та кополімерів на основі $\beta$ -дикетонатів Eu(III) та Sm(III).	52
2.4 Методи дослідження.	56
2.5 Висновки до розділу	60
<b>РОЗДІЛ 3. МЕТАЛОКОМПЛЕКСИ Eu(III) І Sm(III) з НЕНАСИЧЕНИМИ <math>\beta</math>- ДИКЕТОНАМИ</b>	61
3.1 Дослідження $\beta$ -дикетонатів Eu(III) і Sm(III) в твердому стані.	61

3.2 Спектральні характеристики та будова комплексів Ln з ненасиченими $\beta$ -дикетонами	66
3.3 Люмінесцентні характеристики комплексів Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими $\beta$ -дикетонами.	75
3.3.1 Люмінесценція $\beta$ -дикетонатних комплексів Sm(III).	77
3.3.2 Люмінесценція $\beta$ -дикетонатних комплексів Eu(III).	81
3.4 Висновки до розділу 3	87
<b>РОЗДІЛ 4. МЕТАЛОПОЛІМЕРИ ТА НАНОЧАСТИНКИ НА ОСНОВІ <math>\beta</math>-ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ</b>	89
4.1 Дослідження процесів радикальної полімеризації комплексів Sm(III) та Eu(III).	89
4.2. Спектрально-люмінесцентні властивості металополімерів	91
4.2.1. Дослідження металополімерів методами ІЧ- та ЕСП спектроскопією.	91
4.2.2 Дослідження кополімерних комплексів Sm(III) та Eu(III) зі стиролом та вінілкарбазолом.	96
4.2.3 Люмінесцентні властивості металоолімерних комплексів Sm(III) та Eu(III) з $\beta$ -дикетонами.	100
4.2.3.1 Люмінесценція металоолімерних $\beta$ -дикетонатів Eu(III).	101
4.2.3.2 Люмінесценція металоолімерних $\beta$ -дикетонатів Sm(III).	111
4.3 Отримання нанорозмірних частинок $\beta$ -дикетонатних комплексів лантанідів.	115
4.4 Висновки до розділу 4.	123
<b>РОЗДІЛ 5. МЕТАЛООРГАНІЧНІ СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧІ ПЛАНАРНІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ <math>\beta</math>-ДИКЕТОНАТІВ Sm (III) ТА Eu (III)</b>	126
5.1 Виготовлення електролюмінесцентного пристрою.	126
5.2 Вивчення характеристик електролюмінесцентного пристрою.	130
5.3 Висновки до розділу 5	137
<b>ВИСНОВКИ</b>	138
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	140

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

AA	ацетилацетон
$\beta$ -dik	$\beta$ -дикетон
АІБН	2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил)
ДМФА	N,N-диметилформахід
ЕСП	електронні спектри поглинання
ЗЛК	змішанолігандний комплекс
КЧ	координаційне число
НЧП	надчутливі переходи
ОСПГ	органічні світловипромінюючі планарні гетероструктури
СДВ	спектр дифузного відбиття
ФЛ	фотолюмінесценція
ЯМР	ядерно-магнітний резонанс
д. (ЯМР)	дублет
с. (ЯМР)	синглет
м. (ЯМР)	мультиплет
BTFA	бензилтрифторацетон
Dbm	добензоїлметан
dmhpd	2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5
НОМО	highest occupied molecular orbital / верхня заповнена молекулярна орбіталь
HTL	Hole Transporting layer / слой з дірковою провідністю
ITO	індій-станум оксидом $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital / нижня вільна молекулярна орбіталь
mhpd	2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 (метакроїлацетофенон)
mhd	2-метил-гексен-1-діон -3,5 (метакроїлацетон)
PEDOT	полиетилендиокситиофен
PSS	полистиренсульфонат
PVK	полівінілкарбазол

TTA	теноїлтрифторацетон
VK	вінілкарбазол
$A_{nr}$	імовірність безвипромінювальних переходів із збудженого рівня
$b$	нефелоксетичний параметр
$b^{1/2}$	параметр ковалентності
$E_S$	енергія синглетного рівня
$E_T$	енергія триплетного рівня
$E$	різниця енергії синглетного та триплетного рівнів
$d$	параметр Sinha
$\lambda_{\text{люм}}$	довжина хвилі максимуму полоси в спектрах люмінесценції
$\lambda_{3б}$	довжина хвилі збудження люмінесценції
$\lambda_p$	довжина хвилі фосфоресценції
$\varepsilon$	молярний коефіцієнт поглинання
$I_{\text{rel}}$	відносна інтегральна інтенсивність люмінесценції
$K_S$	сумарна константа швидкості реакції полімеризації
$n$	показник заломлення середовища
$\eta_s$	коефіцієнт сенсibiliзації (підсилення) люмінесценції лігандом
$\tau_p$	час життя фосфоресценції
$\tau_{\text{exp}}$	експериментальний час життя збудженого стану
$\tau_r$	випромінювальний час життя збудженого стану
$\Phi_{ET}$	ефективність переносу енергії на іон лантаніду
$\Phi_{Ln}$	внутрішній квантовий вихід люмінесценції іону лантаніду
$\Phi_{\text{tot}}$	квантова ефективність люмінесценції (загальний квантовий вихід)
$\omega$	масова частка елемента в матеріалі
$V_p$	швидкість полімеризації
$V_{zp}$	зредукована швидкість реакції
$\nu_{\text{акв.}}$	хвильові числа f-f переходів для аква-іону
$\nu_k$	хвильові числа f-f переходів для комплексу
$U$	конверсія у % за час $t$

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Координаційні сполуки лантанідів з органічними лігандами на сьогоднішній день є перспективними з точки зору створення люмінесцентних матеріалів, оскільки вони мають високу термостабільність, монохромність випромінювання і досить високу квантову ефективність.  $\beta$ -Дикетонати самарію(III) та європію(III), які випромінюють у видимій області спектру, через специфіку електронної будови атомів цих металів, є одними з найбільш ефективних прекурсорів для електролюмінесцентних пристроїв (OLED).

В той час, як комплекси з  $\beta$ -дикетонами, що містять насичені аліфатичні та ароматичні замісники, досліджено досить ґрунтовно, у науковій літературі обмежені відомості стосовно синтезу та дослідженню комплексів Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами, залишаються відкритими питання про особливості їх будови і властивості. Оскільки низькомолекулярні комплекси не технологічні, що обумовлено їх агрегацією чи кристалізацією, постає питання синтезу метало- та кополімерів, що дозволить одержувати термічно та механічно стійкі сполуки.

Полімеризація комплексів лантанідів, що містять ненасичені замісники в  $\alpha$ -положенні хелатного кільця, дозволить одержати однорідні за хімічним складом термічно та механічно стійкі металополімерні сполуки, в яких буде збільшено кількість випромінюючих центрів, що призведе до зростання ефективності люмінесценції. Слід відмітити, що процеси полімеризації комплексів Sm(III) та Eu(III) практично не вивчено, відсутні дані щодо їх будови та спектрально-люмінесцентних характеристик.

Використання полімерних сполук, як емісійних матеріалів, які мають власну електронну провідність, дозволить зменшити кількість шарів при формуванні світловипромінюючих діодів, запобігти кристалізації та порушенню агрегативної стійкості плівок, що відкриває можливості для створення ультратонких гетеропланарних структур. Все вище викладене обумовлює

розвиток досліджень по розробці методів синтезу, як лігандів, що містять ненасичені замісники в хелатному кільці, так і металокомплексів та полімерів на їх основі.

Таким чином, синтез, дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей металокомплексів та полімерів Sm(III) і Eu(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами та отримання металоорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур на їх основі являється актуальною задачею сучасної координаційної хімії як з теоретичної, так і з практичної точки зору.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт: «Направлений стимульований синтез (хімічний, механохімічний, темплатний та ін.) нових координаційних сполук (дикетонати та їх N-похідні, форміати та пропіонати, комплексонати та алкілтіокарбомінати 3-*d* та 4-*d* металів) та неорганічних матеріалів» (282Е) (№ держ. реєстрації 0108U000591, 2008-2011 рр.), «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb-прекурсорів функціональних матеріалів» (296Е) (№ держ. реєстрації 0112U002294, 2012-2014 рр.), «Нові типи нанокомпозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів, Розділ 2 «Відпрацювання технологічних аспектів одержання створених інфрачервоних випромінювачів» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки», (№ держ. реєстрації 0110U004670, 2010-2014 рр.); «Синтез, дослідження та властивості металополімерних комплексів d- та f – металів» (Ф54./165-2013) в рамках спільного проекту Державного фонду фундаментальних досліджень «ДФФД – БРФФД –2013» (№ держ. реєстрації 0113U005367, 2013-2014 рр.).

**Мета і задачі дослідження.** *Мета роботи* полягала у синтезі, дослідженні спектрально-люмінесцентних властивостей металокомплексів та полімерів

Sm(III) і Eu(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами та отриманні металоорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- синтезувати  $\beta$ -дикетони з ненасиченими замісниками (2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 (mphpd), 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (dmhpd)) та моно- і змішанолігандні комплекси Sm(III) і Eu(III) на їх основі;
- встановити склад, будову та спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих координаційних сполук;
- провести гомо- та кополімеризацію мономерних комплексів  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$   $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  ( $\text{Ln}(\text{III})=\text{Sm}, \text{Eu}$ ), вивчити кінетику їх радикальної полімеризації, визначити властивості і будову металополімерів;
- оцінити можливість використання синтезованих полімерів Sm(III) та Eu(III) для створення металоорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур.

*Об'єкти дослідження* - координаційні сполуки європію (III) і самарію (III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами, метало- та кополімери зі стиролом та вінілкарбазолом на основі синтезованих комплексів.

*Предмет дослідження* - синтез, будова та спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих лантанідних  $\beta$ -дикетонатів.

**Методи дослідження:** для встановлення хімічного та гідратного складу одержаних лігандів та комплексів використано ПМР-спектроскопію, елементний та диференціально-термічний аналізи. Будову комплексів досліджено методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ). Спектрально-люмінесцентні властивості сполук вивчені з використанням методів електронної спектроскопії поглинання та люмінесцентної спектроскопії. Методами динамічного розсіювання світла, TEM- та SEM- електронної мікроскопії досліджено нанорозмірність та однорідність хімічного складу синтезованих сполук.



**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше одержано 6 нових металокомплексів Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами (mphpd, dmhpd) складу  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Phen}$  та  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$ . Доведено, що комплекси на основі mphpd є мономерними сполуками, а на основі dmhpd - олігомерами. На основі аналізу Штарківського розщеплення спектральних ліній встановлено симетрію та будову координаційного поліедру синтезованих комплексів. Показано, що для  $\beta$ -дикетонатів лантанідів властиво  $KЧ=8$ , тетрагональна симетрія ( $C_4$ ,  $C_{4v}$ ), що відповідає координаційному поліедру квадратна антипризма.

На основі метакроїлацетофеноатів Sm(III) та Eu(III) вперше синтезовано та досліджено 9 нових метало- та кополімерів зі стиролом та вінілкарбазолом. Встановлено, що при полімеризації координаційне оточення іону лантаніду залишається незмінним, але спостерігається підвищення симетрії поліедру до  $C_{3v}$  (двохшапкова тригональна призма). Показано перевагу одержання металополімерів шляхом гомополімеризації перед інтеркаляцією металів в олігомерну матрицю.

Досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики металокомплексів та полімерів на їх основі в розчинах, твердому стані, плівках і показано, що всі сполуки проявляють ефективну люмінесценцію, характерну для іонів Sm(III) та Eu(III), і мають більш високі 4f-люмінесцентні характеристики у порівнянні з відомими насиченими  $\beta$ -дикетонатними комплексами. Причому, для полімерних комплексів обох лантанідів інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції вищі ніж для мономерних сполук, а інтенсивність люмінесценції сполук самарію є нижчою ніж для сполук європію за рахунок меншої різниці в енергії збудженого та основного рівнів лантанідів.

Методом електронної мікроскопії встановлено, що одержані металополімери мають однорідну будову - рівномірний розподіл іону лантаніда в полімерній матриці.

Доведено, що синтезовані комплекси та їх металополімери в полярних органічних розчинниках (ДМФА, хлороформ) є нанодисперсними системами з

розміром частинок 30 - 80 нм. При чому у хлороформу середній розмір наночастинок значно менший, ніж у ДМФА, що обумовлює застосування хлороформу як оптимального розчинника для отримання тонких однорідних плівок.

На основі синтезованих металополімерів Sm(III) і Eu(III) вперше створено 20 нових планарних гетероструктур, для яких спостерігається яскрава електролюмінесценція при напругах 8-22В.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені методи синтезу ненасичених  $\beta$ -дикетонатних комплексів Sm(III) та Eu(III) дозволяють отримувати сполуки заданого складу для всього ряду лантанідів. Вдосконалені методи полімеризації комплексів можуть бути використані для одержання однорідних за хімічним складом металополімерних матеріалів на основі  $\beta$ -дикетонатів з ненасиченими замісниками з високими люмінесцентними характеристиками.

На основі отриманих полімерних комплексів створені робочі прототипи одно-, дво- та трьох шарового світлодіодів ITO/Ln-металополімер/Al, ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/Al та ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/PVK/Al (Ln=Sm(III), Eu(III)) з яскравою електролюмінесценцією. Отримані результати свідчать про перспективність використання синтезованих металополімерів, як прекурсорів в органічних електролюмінесцентних пристроях.

**Особистий внесок здобувача.** Основний об'єм експериментальної роботи, а також обробка і попередній аналіз одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка теми, основної ідеї та задач дослідження, інтерпретація і аналіз одержаних результатів роботи проведено разом з науковим керівником д.х.н., ст.н.с. Труною О.К. та к.х.н. Бережницькою О.С. Синтез ненасичених  $\beta$ -дикетонів проводився за участю к.х.н А.О. Гудими. Методика дослідження процесів полімеризації та кополімеризації і їх результати обговорювались з д.х.н. І.О.Савченко (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Спектри люмінесценції були записані та обговорені з д.х.н. Н.В.Русаковою та

к.х.н. С.С. Смолою (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України). Виготовлення гетероструктур та вивчення їх електролюмінісцентних характеристик проводилось за участю к.х.н. Г.Я. Гродзюк (ТОВ «НАНОМЕДТЕХ») та к.ф.-м.н. З.Л. Денисової (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України).

**Апробація роботи.** Основні результати дослідження були представлені та обговорені на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (6-11 июня 2011г., Суздаль, Россия,), 9<sup>th</sup> International IUPAC Conference on Polysolvat-Solvent Complexes & Intercalates (11-14 September 2012, Kiev, Ukraine,), VI Науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазовій та нафтохімічній промисловості» (25-28 квітня 2012р., Львів, Україна,), 9<sup>th</sup> International conference «Electronic Processes in inorganic materials», (20-24 May 2013, Lviv, Ukraine,), II Міжнародній конференції «Прикладна фізико-неорганічна хімія» (23-26 вересня 2013р., Севастополь, Україна,), II Міжнародній науково-практичній конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (22-24 травня 2013р., Кременчук, Україна,), 6 Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (1-4 жовтня 2013р., Чернівці, Україна,), XIX Українській конференції з неорганічної хімії (7 – 11 вересня 2014р., Одеса, Україна), 12th International Conference on Materials Chemistry (MC12), (20-23 July 2015, York, UK).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей в фахових наукових журналах і 10 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел (182 найменувань). Матеріали дисертації викладено на 159 сторінках, включають 24 таблиць і 67 рисунків.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Інтерес до координаційних сполук лантанідів з  $\beta$ -дикетонами викликаний різноманітністю властивостей та розширенням сфери їх практичного застосування як прекурсорів для синтезу надтонких порошоків оксидів металів, металічних наночастинок, матеріалів для оптичних світлодіодів, люмінесцентних міток в біології та медицині і т.п. В останні роки об'єктами досліджень все частіше стають комплекси лантанідів з органічними лігандами, що містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, оскільки полімеризація подібних сполук або їх кополімеризація з органічними мономерами дозволяє отримувати хімічно однорідні металополімери.

#### **1.1. Загальна характеристика лантанідів та їх люмінесцентні властивості.**

Лантаніди – це 14 елементів, що слідує за лантаном, в яких до електронної конфігурації лантану послідовно додаються 14  $4f$ -електронів. Загальна електронна конфігурація лантанідів  $4f^{2-14}5d^{0-1}6s^2$ , при цьому у кожного наступного елемента добудовується третій зовні енергетичний  $4f$ -підрівень при однаковій кількості електронів зовнішнього рівня ( $6s^2$ ), а у більшості лантанідів - передзовнішнього ( $5s^25p^6$ ) рівнів [1,2]. Періодичний характер заповнення  $4f$ -орбіталей спочатку по одному, а потім по два електрони зумовлює внутрішню періодичність властивостей лантанідів: іонні радіуси, ступені окиснення, температури плавлення та кипіння, величини магнітних моментів, зафарбовування та ін. (рис.1.1).

У іонах лантанідів  $4f$ -електрони сильно локалізовані і їх оптичні переходи не залежать від зовнішнього оточення іона. Такі властивості іонів обумовлені

тим, що найбільш низькоенергетичні  $4f$ -електрони не є найбільш віддаленими від центру ядра і добре екрановані від навколишньої матриці зовнішніми заповненими  $5p$  і  $5s$  оболонками. Це запобігає їх прямій взаємодії з зовнішніми чинниками.

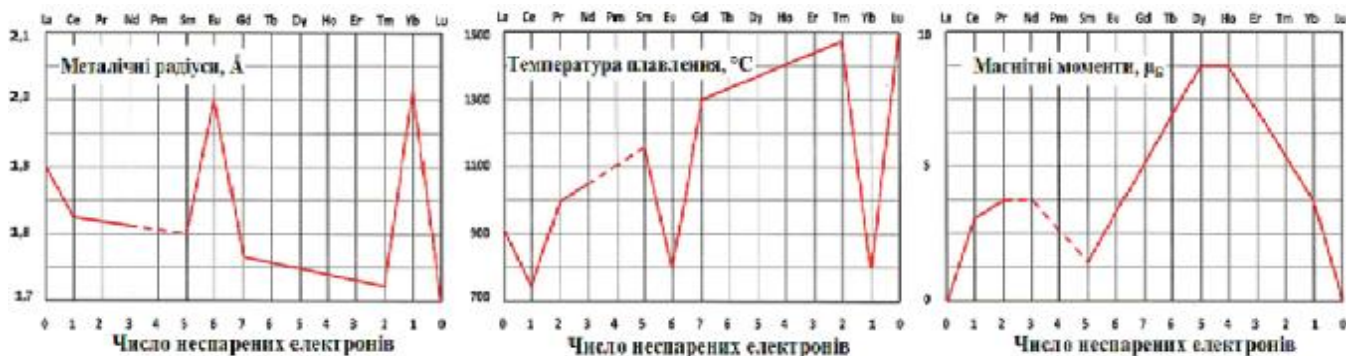


Рисунок 1.1 - Вторинна періодична залежність металічних радіусів, температур топлення та магнітного моменту [1].

Участь в утворенні хімічного зв'язку іонами  $L_n$  зумовлено попереднім збудженням на рівень  $5d$ . Невелика енергія збудження одного електрону обумовлює ступінь окиснення лантанідів  $+3$ , а обмежена можливість збудження  $4f$ -електронів визначає хімічну схожість їх властивостей. Основні зміни у властивостях  $L_n$  є наслідком  $f$ -стиснення - зменшенням ефективних радіусів атомів та іонів зі збільшенням порядкового номеру [4]. Для іонів  $L_n^{3+}$  в кристалах та розчинах характерним є високе координаційне число (8 або 9) та низька симетрія. Вони схильні до утворення координаційних зв'язків з атомами O і N, причому молекули води і OH-групи є найбільш сильними лігандами по відношенню до лантанідів.

Характерною особливістю іонів  $L_n^{3+}$  та їх сполук є наявність  $4f$ -люмінесценції при збудженні УФ випромінюванням [4]. Їх електронні спектри обумовлені  $f-f$  переходами в  $4f$  шарі, екранованому від впливу полів замкнутими електронними  $5s$ - та  $5p$ -оболонками, що забезпечує звуження лінії випромінювання до 10 нм [4 - 6], недосяжне для подавляючої більшості люмінофорів. В той же час заборона за парністю на переходи в межах однієї електронної конфігурації призводить до низької поглинаючої здатності  $f-f$

переходів ( $\epsilon \leq 10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ) і, як наслідок, до низької ефективності люмінесценції вільних іонів [6, 7]. Взаємодія  $4f$ -електронів з кристалічним полем призводить до зміни радіуса  $f$ -оболонки і часткового або повного зняття виродження, що викликає розщеплення енергетичних рівнів [8]. Емісія може відбуватися не з кожного збудженого рівня, а лише з певних (рис.1.2). При цьому, положення смуг спектрів люмінесценції та поглинання іона лантаніду не сильно залежить від його координаційного оточення.

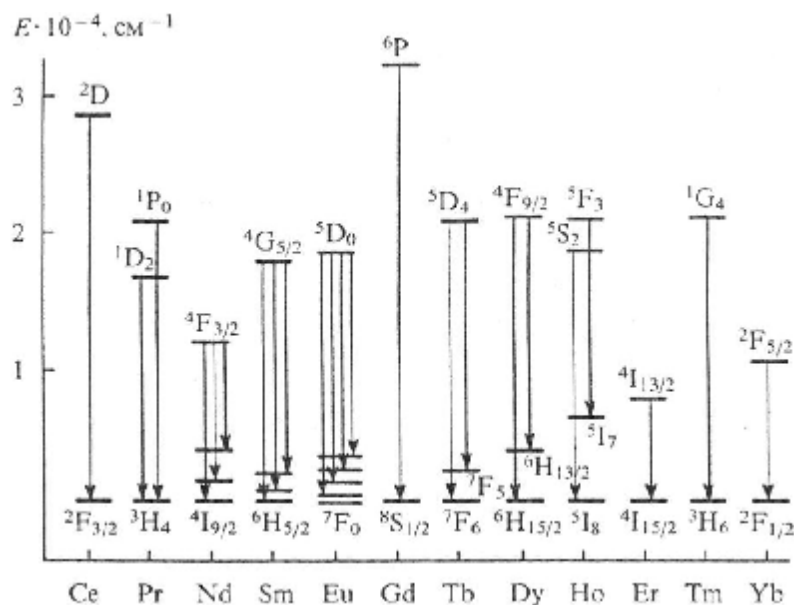


Рис. 1.2 – Типові  $4f$ -переходи для іонів лантанідів.

$4f$ -люмінесценція лантанідів покриває весь спектральний діапазон: від УФ до видимого і ближнього інфрачервоного (0,3-2,2 мкм), а вузька ширина ліній дозволяє отримувати «чисті» кольори і відкриває можливості їх застосування в якості емісійних шарів в OLED-пристроях.

Спектр люмінесценції є характерним для кожного лантаніду, що дозволяє визначати один іон лантаніду в присутності іншого [5,10]. Час життя збуджених  $ff$ -станів іону внаслідок заборони  $f$ - $f$ -переходів має велику тривалість, іноді більшу за 10 мс.  $4f$ -Люмінесценція Ln в твердих тілах може спостерігатися при переходах електрону з декількох збуджених рівнів. У розчинах люмінесценція більшості іонів Ln<sup>3+</sup> зазвичай спостерігається тільки з резонансного рівня (закон Вавилова). Однак мала інтенсивність власного  $f$ - $f$  поглинання іонів лантанідів не дозволяє досягти повного поглинання збуджуючого світла і, відповідно, досягти високої інтенсивності люмінесценції. Тому для «накачування» люмінесценції

лантанідів часто використовують молекули-донори, які володіють інтенсивним поглинанням в УФ і видимій області. Саме в комплексах лантанідів з певними органічними лігандами світлова енергія поглинається головним чином органічною частиною комплексу, тобто ліганд відіграє роль своерідної антени, а центральний атом є джерелом випромінювання. Збудження молекули донора і подальша передача енергії з донора на рівні іона лантаніду призводить до його люмінесценції (рис.1.3).

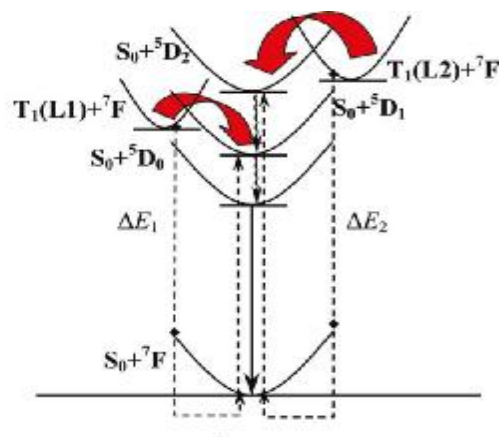


Рисунок 1.3 - Механізм переносу енергії збудження ліганд → метал [11].

На даний час 4f-люмінесценція іонів  $\text{Ln}^{3+}$  найбільш вивчена для комплексів з такими ациклічними лігандами як  $\beta$ -дикетони. Більш того, це були перші органічні реагенти (бензоїлацетон та дибензоїлметан), у комплексах з якими при 77К спостерігалася люмінесценція іонів  $\text{Yb}^{3+}$  [12; 13]. Виходячи з цього варто розглянути властивості самих  $\beta$ -дикетонів.

## 1.2 Загальна характеристика $\beta$ -дикетонів та методи їх синтезу.

$\beta$ -дикетони загальної формули  $\text{R}_1\text{-C(O)-CHR}_3\text{-C(O)R}_2$  належать до класу дикарбонільних сполук, для яких характерно існування двох таутомерних форм-кетонної та енольної (рис.1.4).

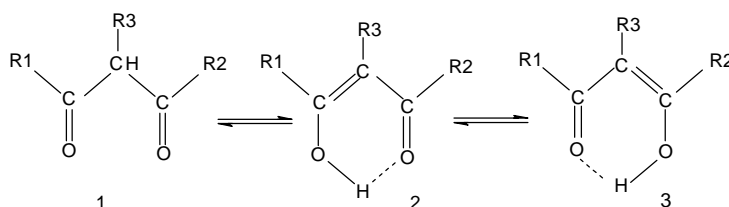
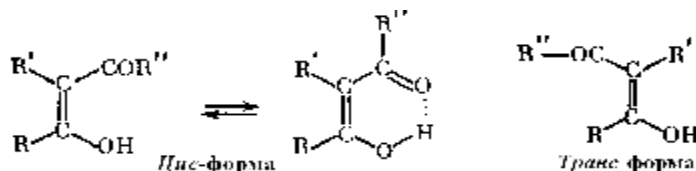


Рисунок 1.4 – Таутомерні форми  $\beta$ -дикетонів: 1 – кетонна, 2, 3 – енольна.

В залежності від природи та положення в молекулах  $\beta$ -dik радикалів-замісників  $\text{R}_{(1-3)}$ , в якості яких можуть виступати різні донорно-акцепторні та/або алкільні

групи (H, F, Cl, CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> та ін.), Але відмінною рисою всіх β-дикетонів є підвищення рухливості атому гідрогену при метиленовому атомі, що обумовлює високу ступінь їх енолізації, тому, як правило, у газовій фазі та неполярних розчинних β-дикетони знаходяться переважно в енольній формі. Еноли β-дикетонів можуть існувати в цис- та транс-формах [14 - 17]. Цис-форма може стабілізуватися за рахунок утворення міцних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків; у транс-форми подібна стабілізація не має місця:



Серед великої кількості відомих на даний час β-дикетонів ненасичені β-дикетони займають особливе місце, оскільки вони можуть служити мономерами для синтезу металовмісних полімерів, які становлять інтерес як функціональні матеріали з цінними властивостями: електричними, магнітними, оптичними, напівпровідниковими. Крім того, можливе їх застосування як вихідних матеріалів для отримання полімер-іммобілізованих наночастинок перехідних металів [18,19]. У цьому випадку вибір ненасичених 1,3-β-дикетонів обумовлений необхідністю отримання термодінамічно стійких мономерних комплексів з рівномірним розподілом металу в макромолекулі після проведення полімерізації [20-23].

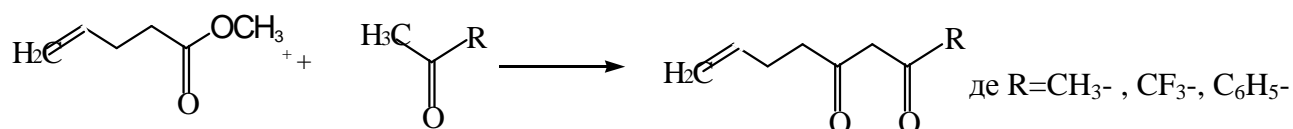
З літератури відомі два основних типи реакцій синтезу β-дикетонів ненасиченого ряду. В основі першого лежить взаємодія між натрієвими похідними дикетонів і галогеналканами [21, 22]. Однак у цьому випадку ненасичений фрагмент можна ввести тільки в метиленову групу. Другий тип реакцій базується на конденсації Кляйзена і її модифікаціях [24-27].

Отримання β-дикетонів з досить високими виходами (~ 60%) може бути здійснено ацилюванням кетонів ангідридами органічних кислот у присутності етерата трифториду бору [26,27], хлорангідридами кислот з використанням ZnCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> [28]. Ацилювання енолятов літію та сілілових естерів енолів із застосуванням галогенангідридів призводить до регіоселективності синтезу β-дикетонів [29]. Ароматичні 1,3-β-дикетони можна отримати за допомогою



перегрупування Бейкера-Венкатарамана [30, 31]. За останній час розроблені нові препаративні методи отримання  $\beta$ -dik: з ароматичних  $\alpha$ -бромкетонів і реактиву Фурукави ( $\text{EtZnCH}_2\text{I}$ ) [32], взаємодією органічних похідних літію з 3-оксопропаноатами  $\text{VF}_2$  [33],  $\gamma$ -ацилокси- $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів з  $\text{CH}_2(\text{ZnO})_2$  [34] або  $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів з хлорангідрідами і діетилцинком у присутності  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . [35]

Волошановським І.С. із співробітниками було синтезовано ряд  $\beta$ -дикетонів, що містять як спряжені, так і не спряжені з площиною хелатного циклу подвійні зв'язки [36, 37]. Реакцією конденсації метилового естеру 4-пентенової кислоти з кетонами (ацетоном, трифторацетоном, ацетофеноном) одержані несиметричні ненасичені  $\beta$ -дикетони:



В подальших роботах цієї групи дослідників [38-40] запропоновано синтез  $\beta$ -дикетонів за модифікованою реакцією Кляйзена з використанням в якості вихідних речовин метилового, етилового, фенілового естерів, хлорангідрідів  $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонових кислот і ациклічних кетонів в присутності сильних основ – метилату (етилату) або аміду натрію [38,41]. Але задовільні виходи (~65-70%) спостерігались тільки у випадку дикетонів, що мають ціннамоїльний або кротоновий фрагменти.  $\beta$ -Дикетони з метакроїльним фрагментом за цими методиками отримували з виходами - всього 5-6 %, а  $\beta$ -дикетон з акроїльним фрагментом не було отримано взагалі.

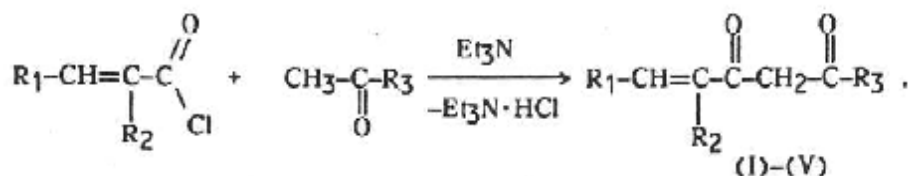
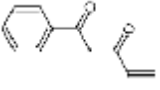
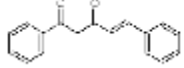
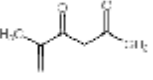
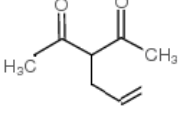
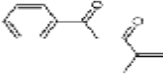
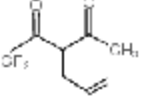
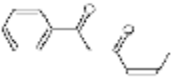
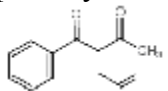


Рисунок 1.5 – Схема синтезу  $\beta$ -дикетонів з хлорангідрідів  $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонових кислот і ациклічних кетонів

У роботі [38] наведено синтез 1,3- $\beta$ -дикетонів ацилюванням похідного кетону хлорангідридом ненасиченої карбонової кислоти у присутності триетиламіну.

Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні характеристики ненасичених  $\beta$ -дикетонів.

$\beta$ -дикетон	T <sub>кип</sub> , °C/ P(мм.рт.ст)	Вихід %	$\beta$ -дикетон	T <sub>кип</sub> , °C/ P(мм.рт.ст)	Вихід %
1-Феніл-4-пентен-1,3-діон (акроїлацетофенон) 	70/20	59	1,5-Дифеніл-4-пентен-1,3-діон (циннамоїлацетофенон) 	112/12	76
5-Метил-5-пентен-2,4-діон (метакроїлацетон) 	72/17	52	3-Алілпентадіон-2,4 	87-90/18	70
4-Метил-1-феніл-4-пентен-1,3-діон (метакроїлацетофенон) 	83/15	65	3-Аліл-1,1,1-трифторпентадіон-2,4 	62-65/20	65
1-Феніл-4-гексен-1,3-діон (кротонілацетофенон) 	125/2	71	2-Аліл-1-фенілбутандіон-1,3 	110-112/5 (T <sub>пл.</sub> = 36)	50

Застосування триетиламіну в якості основи дозволяє отримувати кінцеві продукти з більш високими виходами. Скоріше за все, це пов'язано з меншою основністю третичних амінів в порівнянні з алкоголями, амідами або гідридами лужних металів, що використовуються у подібних випадках. Крім того, застосування більш слабких основ дозволяє значно зменшити такі побічні процеси, як появу три- і тетракетонів [38,41], циклічних дикетонів [38,39,40], а також самоконденсацію кетонів. Для запобігання реакції полімеризації  $\beta$ -дикетонів з ненасиченими замісниками зазвичай в реакційну суміш або додається інгібітор (гідрохінон), або  $\beta$ -дикетон переводять у мідний комплекс, що дає можливість довготривалого збереження лігандів.

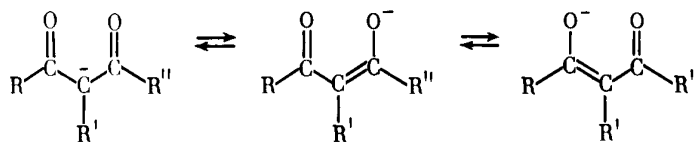
Функціоналізація 1,3- $\beta$ -дикетонів здійснюється як по бічному фрагменту введенням ненасичених груп, так і по центральному атому карбону. В першому випадку синтез  $\beta$ -дикетонів ненасиченого ряду здійснюється двома шляхами: взаємодією між натрієвими похідними дикетонів і галогеналкенами, коли ненасичений фрагмент вводиться тільки в метиленову групу [41], та реакцією конденсації Кляйзена і її модифікаціях [37,42-44]. В літературі також представлені методи синтезу, засновані на реакції Хека [24,37,43-45]. Отримання  $\gamma,5$ -ненасичених  $\beta$ -дикетонів можливо за допомогою ацилювання кетонів  $\alpha$ -ацилбензотриазолами, що містять фрагменти ненасичених аліфатичних або ароматичних кислот [24,46].

При отриманні  $\beta$ -дикетонів методом функціоналізації центрального атома карбону синтетичні шляхи включають алкілювання і арилювання різними методами і, по суті, всі ці реакції розглядаються як використання нуклеофільності  $\beta$ -дикетонів [47]. Алкілювання дозволяє ввести різні функціональні групи в молекулу дикетона [48-50], але реакції супроводжуються утворенням великих кількостей об'ємних осадів - галогенідів натрію, калію, літію або амонію. Уникнути цього дозволяє каталітичне алкілювання  $\beta$ -дикетонів спиртами в присутності кислот Льюїса ( $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ) [51]. Гетерополікислоти, такі як фосфорновольфрамова і фосфорномолібденова, використовуються як ефективні, екологічно безпечні, волого- і повітрястійкі каталізатори нуклеофільного заміщення, які призводять до утворення моноалкільованих дикетонів [52].

Арилювання карбонового атома проводять шляхом класичного синтезу  $\beta$ -дикетонів [53], перегрупуванням фосфоранів [54], крос-поєднанням арилгалогенідів з  $\beta$ -дикетонами [55] та ін. Можлива також функціоналізація  $\beta$ -дикетонів кремнійорганічними сполуками, що використовується для синтезу золь-гель-мономерів. [24].

$\beta$ -дикетони являються хорошими комплексоутворюючими сполуками завдяки їх здатності до кето-єнольної таутомерії. В єнольному таутомері рухливість атомів гідрогену при карбонільній групі забезпечує можливість

утворення стабільних карбаніонів за допомогою двох карбонільних груп в наслідок резонансу:



Карбаніони  $\beta$ -дикетонів являються поліфункціональними лігандами з високою реакційною здатністю і з більшістю металів можуть утворювати комплекси з шестичленним хелатним кільцем, в якому спостерігається делокалізація  $\pi$ -електронної густини. [36-38].

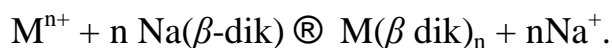
### 1.3. Координаційні сполуки лантанідів з $\beta$ -дикетонами.

Як відомо з літератури,  $\beta$ -дикетони реагують з більшістю металів. При цьому утворюються як координаційно насичені трис- ( $M(\beta\text{-dik})_3$ ) та татракіс- ( $M(\beta\text{-dik})_4$ ) комплекси, так і координаційно ненасичені біс-комплекси  $M(\beta\text{-dik})_2$ . Комплекси  $M(\beta\text{-dik})_2$  поведуть себе як кислоти Льюїса і можуть утворювати аддукти з донорними основами (вода, ДМФА, ДМСО, спирти, фосфіни, аміни тощо) складу  $M(\beta\text{-dik})_2L$  та  $M(\beta\text{-dik})_2 \cdot 2L$  [56,19].

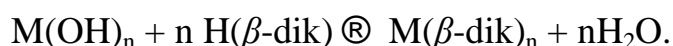
#### 1.3.1. Синтез, спектральні властивості та будова $\beta$ -дикетонатів лантанідів.

Координаційні сполуки на основі  $\beta$ -дикетонів синтезують як класичними методами (взаємодією різних сполук металів-комплексоутворювачів, головним чином солей, з  $\beta$ -дикетонатними лігандами), так і специфічними реакціями (газофазний синтез та електросинтез) [56].

Найбільш поширеним методом синтезу є взаємодія солей металів з  $\beta$ -дикетонами (або їх натрієвими солями) у водних чи водно-спиртових розчинах при контрольованому значенні рН:



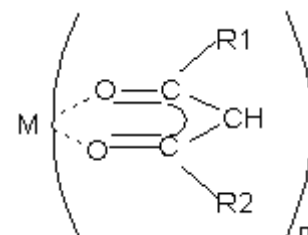
Модифікацією цього методу є екстракційний синтез, який полягає в одержанні  $\beta$ -дикетонатів металів з використанням процесу переносу розчиненої речовини з води в органічний розчинник, який з водою не змішується. Використання органічних розчинників дозволяє отримувати  $\beta$ -дикетонати не лише з солей, але й з інших сполук металі, наприклад гідроксидів [57]. При цьому комплекс, що утворюється, розчиняється в органічній фазі і легко відокремлюється від гідроксиду металу, що не прореагував:



Існує також електрохімічний метод синтезу, який полягає в анодному розчиненні металу-комплексоутворювача в органічних або водно-органічних (найчастіше водно-спиртових) розчинах, що містять відповідні  $\beta$ -дикетони і електропровідні домішки. Іноді використовується і газофазний метод синтезу  $\beta$ -дикетонатів, розроблений для більшості металів.

Найпоширенішим способом координації  $\beta$ -дикетонів з іонами металів є їх хелатне приєднання до атому металу за допомогою двох атомів кисню.

У нейтральних трис- $\beta$ -дикетонатах лантанідів  $[Ln(\beta\text{-dik})_3]$  іон  $Ln^{3+}$  координований з трьома лігандами.



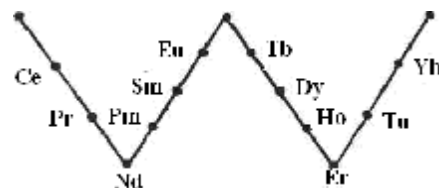
Оскільки координаційна сфера  $Ln^{3+}$  ненасичена, вона може розширюватися шляхом утворення димерів або змішанолігандних комплексів при приєднанні основ Льюїса (вода, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин та ін.) [58]. Моноядерні трис- $\beta$ -дикетонати лантанідів вдається отримати лише у випадку лігандів з розгалуженими радикалами, які достатньо добре екранують центральний іон металу та запобігають утворенню місткових міжмолекулярних зв'язків [59]. Також можлива координація чотирьох  $\beta$ -дикетонатних лігандів навколо одного іону лантаніду з утворенням аніонних тетракіс-комплексів  $[Ln(\beta\text{-dik})_4]^-$ . [60,61]

Як показано багатьма дослідниками, властивості  $\beta$ -дикетонатів залежать від природи  $\alpha$ -замісників в ліганді, які впливають на розподіл електронної

густини в молекулі і, в багатьох випадках, властивості корелюють із значенням відповідних індукційних констант замісника Тафта [19; 56; 62]

Специфікою комплексних сполук лантанідів є переважно іонний (з деяким ковалентним внеском) характер зв'язку між катіоном та лігандом [19; 62- 65] і, як наслідок, високе і змінне координаційне число Ln [65]. Цікаво, що періодичність зміни властивостей сполук у 15-членом ряду La, Ce-Lu має вигляд букви «W» [66, 67], що дозволяє розбити цей ряд на 4 частини, що відповідають чотирьом прямим відрізкам.

Потрібно зазначити, що W-подібна залежність проявляється в координатах «властивості-атомний номер Ln», але в координатах «властивості-іонний радіус (R) Ln» залежність носить монотонний характер. Так, залежність  $\lg K_{\text{ст.}}$  від  $1/R$  є практично прямолінійною. Ця обставина вказує на переважаючий іонний характер зв'язку в комплексах Ln, оскільки саме сила кулонівської взаємодії, що визначає міцність комплексних сполук, обернено пропорційна квадрату відстані між взаємодіючими центрами позитивного (катіон  $\text{Ln}^{3+}$ ) і негативного (ліганд) заряду, залежному від R. Таким чином основна причина W-ефекту - визначальний вплив змін радіусів лантанід-іонів на властивості сполук. Перетворення W-подібної залежності в монотонну при заміні координати «атомний номер» на координату «іонний радіус» також свідчить на користь іонного вкладу в хімічний зв'язок в комплексах Ln. Більш того, відхилення від прямолінійної залежності в координатах «властивість-радіус» можна кваліфікувати як наслідок накладання таких факторів, як вплив стереохімічних ускладнень, ковалентного внеску, зміни структури сполук в ряду Ln.



Перевага іонного характеру зв'язку у  $\beta$ -дикетонатах лантанідів зумовлює високі значення координаційних чисел  $\text{Ln}^{3+}$  - більшість комплексів мають КЧ 7 (пентагональна біпіраміда  $D_{5h}$ , одношапочні октаедр  $C_{3v}$  і тригональна призма  $C_{2v}$ ) та 8 (додекаедр  $D_{2h}$ , квадратна антипризма  $D_{4h}$ ) [68, 69]. У роботі [15] в результаті експериментальних і теоретичних досліджень вільних молекул трис- $\beta$ -дикетонатів лантанідів доведено, що для всіх комплексів  $\text{ML}_3$  характерна

симетрія  $D_3$  з плоскою будовою хелатних кілець, а оточення ц. а. шістьма атомами кисню близько до правильної антипризми. Але для ряду дипівалоїлметанатів РЗЕ авторами [70] визначена будова комплексів більш низької симетрії ( $C_3$ ), що відповідає координаційному поліедру близькому до тригональної призми.

В ІЧ- спектрах твердих  $\beta$ - дикетонатів лантанідів спостерігаються характерні смуги поглинання в діапазоні  $\sim 1300-1600\text{см}^{-1}$ , які відповідають асиметричному валентному коливанню зв'язку С–С та  $\nu_s$  коливанню зв'язку С–О [71]. Частоти, пов'язані з коливаннями координаційної поліедра  $MO_6$ , є мало інтенсивними і проявляються, в основному, в низькочастотній області, не змішуючись з високоінтенсивними високочастотними валентними коливаннями ліганду. Результатом цього є візуальна схожість спектрів майже всіх лантанідних  $\beta$ -дикетонатів, але для комплексів з дипівалоїлметаном можна відзначити загальну тенденцію зменшення частот, пов'язаних з розтягуванням зв'язку М–О при переході від La до Lu. Крім того, зміна величин  $\nu$  (М–О) в комплексах з дипівалоїлметаном корелює зі зміною відстаней М–О в цьому ж ряду.

Аналіз величин зарядів на атомах і порядки зв'язків в лантанід-вмісних  $\beta$ -дикетонатах показало, що зв'язки С–О і С–С в бідентатних лігандах близькі до полуторних, що відповідає уявленням про присутність  $\pi$ -спряження в вуглець-кисневому фрагменті хелатного кільця. Розподіл електронної густини в хелатному фрагменті мало залежить від природи центрального атому, загальної симетрії молекули і кількості лігандів, крім того, заміна радикала-замісника в ліганді не призводить до істотних змін в характеристиках зв'язків в хелатному кільці [15]. В комплексах  $\beta$ -дикетонів спостерігається перетік електронної густини з атома металу на ліганд і надлишкова електронна густина в ліганді локалізована поблизу атомів кисню. Таким чином, молекули  $ML_n$  можна розглядати як іон  $M^{n+}$ , координований негативно зарядженими лігандами.

Кожен іон лантаніду характеризується певним набором смуг поглинання в ЕСП. Смуги поглинання виникають при переході іона  $Ln^{3+}$  під дією кванта світла з основного стану в один зі збуджених станів (у разі Sm(III) і Eu(III) - також з

перших збуджених станів). Положення і число збуджених станів залежить від числа електронів на  $4f$ -оболонці [69,72]. На рис. 1.6 та в табл. 1.2 наведено характерні ЕСП аква-іонів самарію (а) та європію (б) та їх електронні переходи.

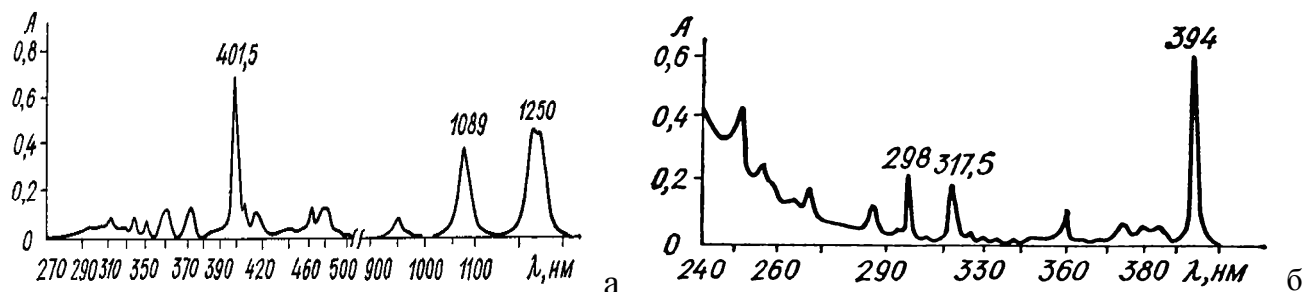


Рисунок 1.6 – ЕСП розчинів аква-іонів Sm(III) (а) та Eu(III) (б).

Таблиця 1.2 – Віднесення смуг поглинання в ЕСП аква-іонів Sm(III) та Eu(III).

Sm(III)		Eu(III)	
Перехід	$\lambda_{\text{aq}}, \text{см}^{-1}$	Перехід	$\lambda_{\text{aq}}, \text{см}^{-1}$
${}^7\text{F}_0 \textcircled{\text{R}} {}^5\text{F}_4$	24907	${}^6\text{H}_{5/2} \textcircled{\text{R}} {}^6\text{P}_{3/2}$	33557
${}^7\text{F}_0 \textcircled{\text{R}} {}^5\text{H}_6$	9183	${}^6\text{H}_{5/2} \textcircled{\text{R}} {}^6\text{F}_{9/2}$	31496
${}^7\text{F}_0 \textcircled{\text{R}} {}^5\text{L}_6$	8000	${}^6\text{H}_{5/2} \textcircled{\text{R}} {}^6\text{F}_{7/2}$	25252

Більшість переходів є нечутливими до координаційного оточення іона  $\text{Ln}^{3+}$ , проте інтенсивність деяких (так званих «надчутливих переходів» (НЧП)) значно зростає у комплексах порівняно з аква-іонами лантанідів [73, 74]. Для  $\text{Sm}^{3+}$  надчутливими є переходи  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{1/2}, {}^4\text{F}_{3/2}$  ( $\sim 6400\text{см}^{-1}$ ) у спектрах поглинання і  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  ( $\sim 15550\text{см}^{-1}$ ) у спектрах люмінесценції, а для  $\text{Eu}^{3+}$  –  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  ( $\sim 18700\text{см}^{-1}$ ) і  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  ( $\sim 21500\text{см}^{-1}$ ) у спектрах поглинання та  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\sim 16300\text{см}^{-1}$ ) у спектрах люмінесценції. Інтенсивність надчутливих переходів залежить від ряду факторів, зокрема вона зростає при збільшенні основності ліганду та зменшенні довжини зв'язку метал-ліганд [75], а також при збільшенні молекулярної рефракції замісників у молекулі  $\beta$ -дикетону [76]. Зменшення симетрії координаційного оточення іона  $\text{Ln}^{3+}$  також посилює інтенсивність переходів [77]. У роботі [78] показано, що відношення інтенсивностей смуг



надчутливого та «звичайного» переходів у спектрах люмінесценції комплексів Sm(III) ( $\eta = I(4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}) / I(4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2})$ ), та Eu(III) ( $\eta = I(5D_0 \rightarrow 7F_2) / I(5D_0 \rightarrow 7F_1)$ ) прямо пропорційне силі осцилятора (P) смуги надчутливого переходу  $4I_{9/2} \rightarrow 2,4G_{7/2,5/2}$  в ЕСП відповідних комплексів Nd(III). Це свідчить про те, що вплив поля лігандів, який визначає інтенсивність переходів, приблизно у рівній мірі проявляється як у спектрах поглинання, так і люмінесценції.

Положення смуг загалом слабо залежить від природи  $\beta$ -дикетонатного ліганду і середнє зміщення смуг при комплексоутворенні (нефелоксетичний ефект ( $\beta$ )) зазвичай не перевищує  $100 \text{ cm}^{-1}$  [69]. З точки зору ковалентної моделі, нефелоксетичний ефект зумовлений перекиванням  $4f$ -орбіталей іона  $Ln^{3+}$  з орбіталями донорних атомів ліганду [79], зокрема в роботі [80] одержано лінійну кореляцію між нефелоксетичним зміщенням та радіальними інтегралами перекивання зазначених орбіталей. У роботі [81] на прикладі переходу  $7F_0 \rightarrow 5D_0$  в ЕСП  $\beta$ -дикетонатів Eu(III) показано, що величина зміщення пропорційна індукційному впливу замісників у молекулі  $\beta$ -дикетону. Електроноакцепторні замісники, відтягуючи на себе електронну густину, зменшують від'ємний заряд на донорних атомах кисню  $\beta$ -дикетону, тим самим збільшуючи ковалентний внесок у зв'язок метал–ліганд. Варто відзначити, що збільшення донорної здатності  $\beta$ -дикетонатного ліганду та посилення зв'язку Eu–O призводять до погіршення люмінесцентних властивостей комплексів Eu(III) внаслідок зниження ефективності перенесення енергії збудження з ліганду на метал [82].

### 1.3.2. Люмінесценція комплексів лантанідів з органічними лігандами.

Більшість іонів лантанідів в комплексних сполуках з органічними лігандами мають інтенсивну люмінесценцію з характерними дискретними спектрами, обумовленими  $f-f$ -переходами між термами всередині оболонки, яка підсилюється за рахунок переносу енергії від збудженої частини органічної молекули.

У випадку органічних сполук (рисунок 1.7, А) енергія, що поглинається молекулою при збудженні, призводить до переходу молекули з основного синглетного стану  $S_0$  у збуджений синглетний стан  $S_1$  (процес I).

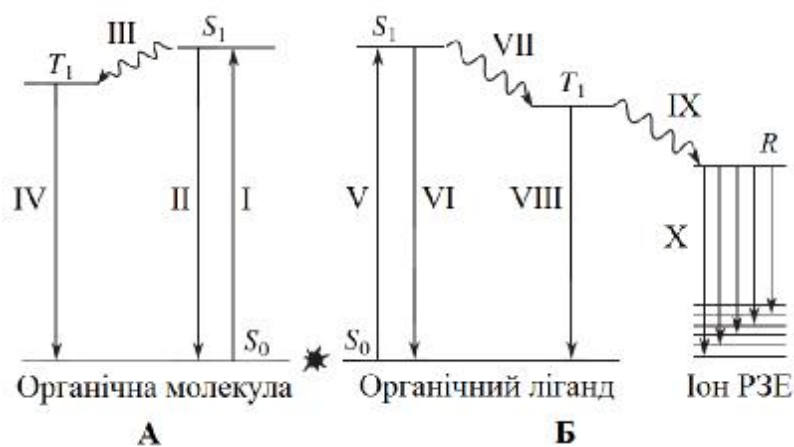


Рисунок 1.7 – Механізм процесів люмінесценції в органічних сполуках (А) та комплексах лантанідів з органічними лігандами (Б): I, V – поглинання енергії; II, VI – флуоресценція, коливальна релаксація; III, VII – інтеркомбінаційна конверсія; IV, VIII – фосфоресценція, коливальна релаксація; IX – внутрішньомолекулярне перенесення енергії; X – іонна люмінесценція.

Молекула у збудженому стані  $S_1$  може витратити свою надлишкову енергію за рахунок коливальної релаксації при зіткненні з іншою молекулою або у вигляді випромінювання (флуоресценція) (процес II). При інтеркомбінаційній конверсії, що не супроводжується випромінюванням, молекула може перейти на триплетний рівень (процес III). Надлишкова енергія на  $T_1$  може витратитись без виділення фотонів шляхом термічної дезактивації або з виділенням випромінювання (фосфоресценція – процес IV).

У координаційних сполуках  $Ln(III)$  з органічними лігандами енергія поглинається органічною частиною комплексу і випромінюється у вигляді спектральної лінії лантаніду при перенесенні енергії від збудженого органічного ліганду на іон  $Ln^{3+}$  («ефект антени») (рисунок 1.7, Б) [5; 83, 134]. На першому етапі, внаслідок поглинання енергії лігандом, відбувається його збудження на синглетний рівень  $S_1$  (процес V). Зі збудженого синглетного стану молекула ліганду може перейти у основний стан  $S_0$  з випромінюванням світла

(молекулярна флуоресценція, процес IV) або у найнижчий триплетний стан  $T_1$  (інтеркомбінаційна конверсія, процес VII). З цього стану ліганд може здійснити перехід у основний стан з виділенням надлишкової енергії у формі випромінювання (молекулярна фосфоресценція, процес VIII). Окрім цього, можливе перенесення енергії з триплетного рівня ліганду на відповідний за енергією  $4f$ -підрівень іону лантаніду R (процес IX). Після такого непрямого збудження іон  $Ln^{3+}$  може здійснити випромінювальний перехід (іонна люмінесценція, процес X), який призведе до утворення характеристичної лінії випромінювання іону, або дезактивуватися без виділення випромінювання.

Випромінювальні переходи можуть здійснюватись лише з резонансних рівнів (рисунок 1.8).

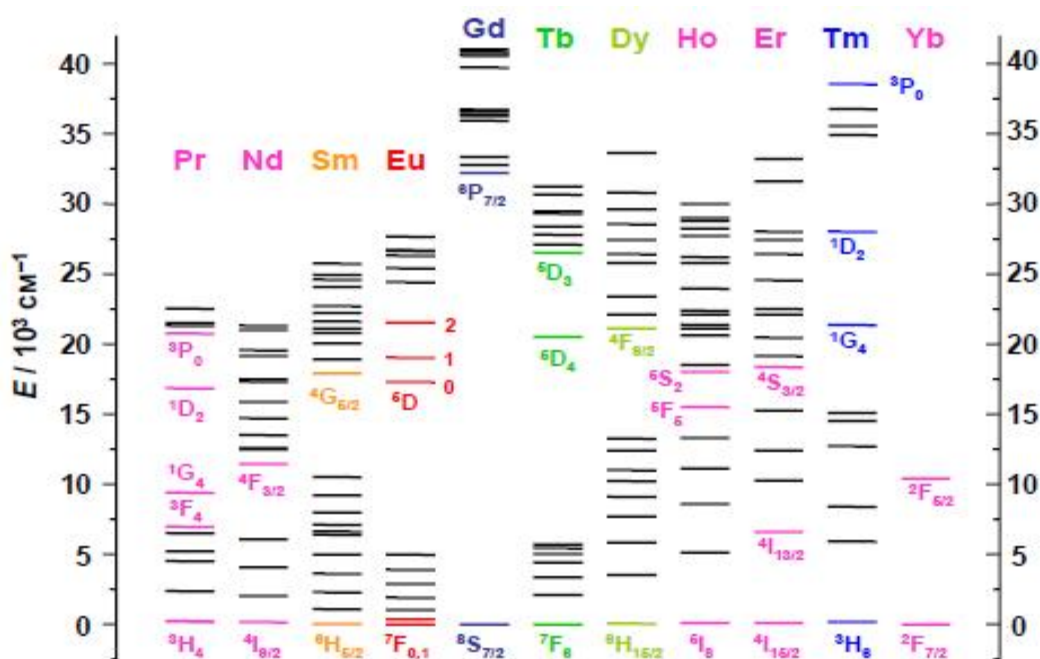


Рисунок 1.8 – Схема енергетичних рівнів іонів лантанідів (III) у водних розчинах.

Якщо відбувається збудження нерезонансного рівня, то надлишкова енергія зменшується шляхом безвипромінювальних переходів до досягнення найближчого резонансного рівня. При виборі пари «лантанід – ліганд» необхідно, щоб енергія резонансного рівня іону  $Ln^{3+}$  була нижче енергії триплетного рівня ліганду для того, щоб вірогідність енергетичного переходу була висока; ймовірність безвипромінювальної дезактивації резонансного рівня

повинна бути малою порівняно з ймовірністю випромінювального переходу. Таким чином, інтенсивність люмінесценції іонів лантанідів у комплексних сполуках визначається, з одного боку, процесами передачі енергії з триплетного стану ліганду на резонансний рівень іону лантаніду, а з іншого – процесами безвипромінювальної дезактивації збуджених синглетних, триплетних рівнів ліганду та випромінювальних іону лантаніду, що визначаються природою ліганду, впливом розчинника та температури. Зазвичай для координаційних сполук лантанідів розглядається спрощена схема міграції енергії  ${}^1S^*(\text{ліганд}) \rightarrow {}^3T^*(\text{ліганд}) \rightarrow Ln^*$ .

Теоретично процеси переносу енергії за участю триплетного рівня ліганду описуються в рамках теорії Джадда-Офелта і включають три основні механізми: 1) диполь-мультипольний, 2) диполь-дипольний (або Ферстера) 3) обмінний (або Декстера) [84-86]. Обмінний механізм включає подвійний перенос електрона і, таким чином, передбачає добре перекривання між орбіталями металу і ліганду, в той час як в диполь-дипольному механізмі дипольний момент, пов'язаний з  ${}^3T^*$  рівнем органічного ліганду перекривається з дипольним моментом  $4f$  орбіталей (рис. 1.9). Через переважно іонний характер зв'язку та екранування  $4f$  орбіталей, для іонів лантанідів перенос енергії зазвичай описується механізмом Ферстера.

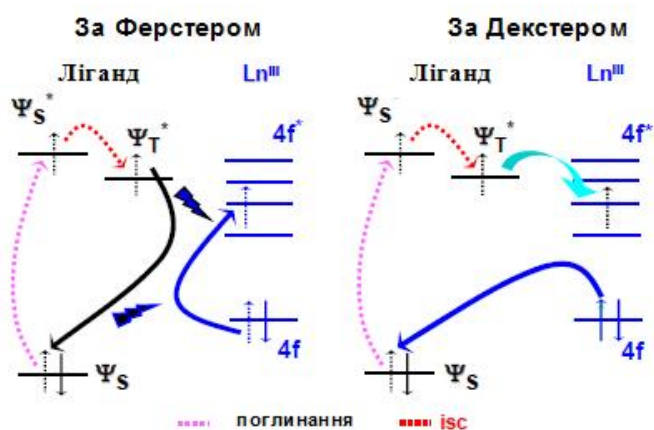


Рисунок 1.9 - Механізми переносу енергії з органічного ліганду на іон лантаніду (III).

Одна з головних відмінностей між механізмами Ферстера і Декстера полягає у відстані, на якій може відбутися взаємодія між молекулами. За першим механізмом ймовірність переносу енергії від відстані зменшується у шостому ступені, а за другим – експоненційно. Тому обмінні взаємодії за механізмом Декстера

проявляються лише на коротких відстанях ( $<10 \text{ \AA}$ ), а індуктивні взаємодії стають ефективними на більших відстанях (до  $80 - 100 \text{ \AA}$ ).

Для ефективної передачі енергії за механізмом Декстера необхідне перекривання  $\pi$ -електронної оболонки ліганду та  $4f$ -оболонки іону лантаніду, а також збереження повного спіну системи (правило Вігнера). Цю точку зору на механізм перенесення енергії було підтверджено у роботах [87; 88].

Більшість  $\beta$ -дикетонатів лантанідів проявляють інтенсивну люмінесценцію (рис. 1.10).

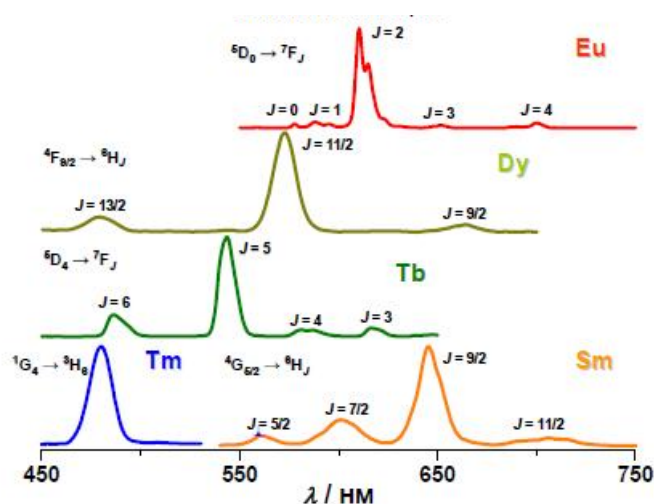


Рисунок 1.10 – Типові спектри люмінесценції  $\beta$ -дикетонатів лантанідів, випромінюючих у видимій області спектру.

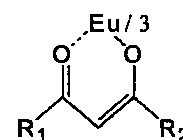
Для вільних іонів ймовірність безвипромінювальних переходів тим менше, чим більше енергетичний зазор між резонансним рівнем іона  $\text{Ln(III)}$  і першим рівнем основного мультиплету. З діаграми розташування енергетичних рівнів іонів лантанідів (рис. 1.8) випливає, що іони  $\text{Eu(III)}$  і  $\text{Tb(III)}$  з найбільшими значеннями  $\Delta E=12300$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ) і  $14800$  ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ )  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, повинні проявляти найбільшу ефективність люмінесценції. При цьому, інтенсивність люмінесценції комплексів  $\text{Tb}$  зазвичай менше ніж аналогічних сполук  $\text{Eu}$ , оскільки триpletний рівень багатьох  $\beta$ -дикетонатних лігандів розміщений нижче резонансного рівня іона  $\text{Tb}^{3+}$ . Крім комплексів європію і тербію, видимої фотолюмінесценцію проявляють  $\beta$ -дикетонати  $\text{Sm(III)}$  ( $7400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$ ),  $\text{Dy(III)}$  ( $7850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{3/2}$ ) і  $\text{Tm(III)}$  ( $5800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ).

Інтенсивність люмінесценції  $\beta$ -дикетонатів лантанідів також сильно залежить від типу  $\beta$ -дикетонів і типу комплексу [89]. На прикладі комплексів європію простежується зростання інтенсивності люмінесценції в ряду тріс-комплекси  $\rightarrow$  змішані комплекси  $\rightarrow$  тетракіс-комплекси. Також відзначено

зростання інтенсивності люмінесценції при заміні одного з аліфатичних замісників в молекулі  $\beta$ -дикетонів на ароматичний.

Важливою характеристикою ефективності люмінесценції є її квантовий вихід ( $\Phi$ ), який визначається як відношення кількості виділених фотонів до кількості поглинутих за певний проміжок часу:  $\Phi = \eta_s \Phi_{Ln}$ , де  $\Phi$  – загальний квантовий вихід;  $\Phi_{Ln}$  – квантовий вихід люмінесценції іону лантаніду;  $\eta_s$  – коефіцієнт сенсibiliзації (підсилення) люмінесценції лігандом.  $\Phi_{Ln}$  показує, наскільки ефективно випромінювальні процеси конкурують з безвипромінювальними. Квантовий вихід люмінесценції комплексів змінюється у широкому діапазоні в залежності від температури, розчинника, типу ліганду та центрального іону металу. Тому  $\Phi$  необхідно визначати, змінюючи лише енергетичний рівень триплетного стану при максимально однакових інших умовах. Подібні визначення на прикладі  $\beta$ -дикетонатів, ацилпіразолонів, карбоксилатів та основ Шиффа виконано у роботах [90 - 93].

Вважається, що люмінесценція лантанідів значно гаситься безвипромінювальним обміном енергії електрона  $Ln^{3+}$  з OH, NH групами, і власне молекулами води, які є найбільш ефективними гасіями люмінесценції. Але в роботах [94-96] при дослідженні комплексів  $EuL_3 \cdot nH_2O$  з деякими  $\beta$ -дикетонами (L=TTA-  $R_1=C_4H_4S$ ;  $R_2=CF_3$ ,  $n=2$ ; VTFA-  $R_1=Ph$ ;  $R_2=CF_3$ ,  $n=2$ ; FOD -  $R_1=C_3F_7$ ;  $R_2=^tBu$ ,  $n=0$ ; AA-  $R_1=R_2=Me$ ,  $n=3$ ; DPM-  $R_1=R_2=^tBu$ ,  $n=0$ ) було доведено, що в розчині толуолу або ацетонітрилу присутність води може значно підвищувати люмінесценцію комплексу (табл. 1.3) за рахунок дисоціації слабо люмінесциуючих димерів та утворенню мономерів які містять воду у внутрішній сфері:  $2Ln(L)_3 \cdot nH_2O \leftrightarrow [Ln(L)_3 \cdot (n-x)H_2O]_2 + 2xH_2O$ .



В подальших роботах цієї групи дослідників показано, що у полярних розчинниках ефект підвищення  $\Phi$  відбувається в меншій мірі, оскільки збуджений  $Ln(L)_3 \cdot nH_2O$  дезактивується не за рахунок трансферу енергії до СН-групи толуолу або OH-групи води, а за рахунок інtermолекулярного переносу енергії:  $Ln(L)_3 \cdot nH_2O^* + Ln(L)_3 \cdot nH_2O \rightarrow 2Ln(L)_3 \cdot nH_2O$ .

Крім того, в полярних розчинниках відбувається заміщення у внутрішній сфері комплексів молекул води молекулами розчинника, що перешкоджає процесу димеризації. В роботі [97] було показано, що при заміні розчинника з  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  для більшості комплексів спостерігається збільшення тривалості життя та квантового виходу люмінесценції, що пояснюється різкою зміною коливального поглинання внаслідок зменшення частоти валентних коливань при заміні  $\text{H}_2\text{O}(\nu_3^{\text{H}} \approx 3400 \text{cm}^{-1})$  на  $\text{D}_2\text{O}(\nu_3^{\text{D}} \approx 2250 \text{cm}^{-1})$ .

Таблиця 1.3 Вплив  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  на квантовий вихід та час життя люмінесценції  $\beta$ -дикетонатів  $\text{Eu}^{3+}$  в толуолі та ацетонітрилі.

Ліганд		$\eta = \Phi_{\text{H}_2\text{O}}/\Phi_0$	$\lambda_{\text{фзбудж.}}$ , нм		$\tau$ , $\mu\text{s}$	
			* $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}}$ в розчині	465	535	$\tau_0$
BTFA	Толуол	11/20	13	13	70	130/140с
	MeCN	1,8	1,4	1,4	540	520
TTA	Толуол	9,7/14	9,9	7	60	130/170
	MeCN	1,6	1,4	1,3	350	340
FOD	Толуол	9,1/17	5,3	3,7	40	200/310
	MeCN	1,9	1,2	1,2	250	260
DPM	Толуол	4,6/16	<3,8	<3,2	360	350/800
	MeCN	2,0	1,7	1,4	b**	b**
AA	Толуол	1,0/1,6	0,4	0,4	250	130/150

\* $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}=0,069 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{D}_2\text{O}}=0,063 \text{ M}$ ; b\*\* низька  $\Phi$ , що унеможливорює вимірювання  $\tau$ ;  $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$  - квантовий вихід люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  в присутності води,  $\Phi_0$  квантовий вихід люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  у безводному розчині.

В [98, 99] було встановлено, що люмінесценція іонів  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  і  $\text{Tb}^{3+}$  лінійно залежить від молярної частки  $\text{H}_2\text{O}$  у суміші  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ .

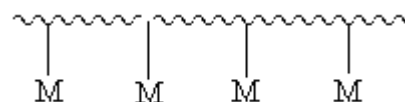
Незважаючи на успіхи, досягнуті останнім часом при вивченні люмінесценції іонів  $\text{Ln}^{3+}$  в комплексах з органічними лігандами, дослідників не задовольняє принциповий недолік, властивий ациклічним лігандам, які не

можуть ефективно екранувати центральний іон від гасіння люмінесценції молекулами розчинників. Крім того, використання низькомолекулярних комплексів для створення органічних електролюмінесцентних матеріалів дещо обмежено, що пов'язано з низькою інтенсивністю люмінесценції, яка, в свою чергу, обумовлена агрегацією чи кристалізацією плівок. У зв'язку з цим, постає питання необхідності синтезу макромолекулярних металокомплексів, в яких би усі функціональні групи були зв'язані з іонами металу.

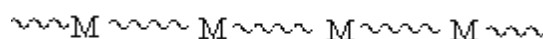
#### 1.4. Полімерні металокомплекси на основі ненасичених $\beta$ -дикетонів.

В залежності від місця, яке метал займає в полімерному ланцюгу, металополімери можна розділити на два типи:

1) полімери, в яких металоорганічний фрагмент міститься лише в якості бокової чи підвішеної групи, тобто комплекс металу в даному випадку не є частиною полімерного ланцюга. Тому при видаленні металу полімерний ланцюг, як правило, зберігається;



2) полімери, в яких металоорганічний фрагмент виступає в якості складової частини полімерного ланцюга:



В цьому випадку при видаленні металу настає деструкція полімерного ланцюга [100]. Найбільш цікавими для практичного використання є металополімери першого типу, в яких координаційні зв'язки не включені в основний полімерний ланцюг. Такі металополімери можна розглядати як координаційні сполуки металів з органічними полімерними лігандами.

##### 1.4.1. Синтез металополімерних комплексів.

Існує два підходи до синтезу макромолекулярних комплексів металів: взаємодія солей металів з органічними полімерними лігандами та полімеризація мономерних комплексів металів з ненасиченими лігандами.



Доцільно відзначити, що більшість описаних в літературі металополімерів синтезовані за першим методом. Можливо це пов'язано з тим, що процеси полімеризації органічних мономерів досить добре вивчені, а взаємодію полімерних лігандів з солями металів провести, на перший погляд, простіше, ніж здійснити полімеризацію комплексів. В якості лігандів, в основному, використовували різні ненасичені похідні ферроцену, поліестери, полікислоти, макродізоціанати, поліуретани тощо. Залежно від природи полімеру, реакції комплексоутворення проводять в гомогенній (розчинні гомо- і кополімери) чи гетерогенній (зшиті, привиті полімери чи гелі) фазах. Важливим при виборі вихідних сполук є розчинність ліганду та солі металу в одному і тому ж розчиннику. Це пов'язано з тим, що полімери мають значно гіршу розчинність, ніж їх низькомолекулярні аналоги. У випадку розчинних полімерів вихідними є розчини макроліганда в органічному розчиннику (ацетон, етанол, тетрагідрофуран, ДМФА) [101-104].

Вивчено механізм взаємодії полімерів (ацетату целюлози, полівінілового спирту і поліамідів) з неорганічними солями шляхом дослідження впливу різних факторів (донорної сили розчинника, взаємодії катіонів та аніонів з розчинником) на в'язкість концентрованих розчинів полімерів. Показано, що оптимальними є розчинники з високою донорною здатністю, оскільки в даному випадку зростає в'язкість розчину і утворюються полімери значно вищої молекулярної маси, порівняно з слабкими донорними розчинниками [103].

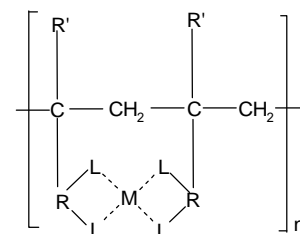
Процес синтезу металополімерів включає змішування розчинів органічних полімерних лігандів з солями металів з подальшим виділенням металокомплексів при допомозі селективного розчинника [105]. Проте, у багатьох випадках осад можна одержати вже на стадії синтезу [103]. В одних випадках в якості розчинника використовується тетрагідрофуран, а в інших ДМФА, але в обох випадках металополімер висолюється за допомогою спирту або естеру [104]. Якщо не вдається підібрати специфічні по відношенню до багатьох реагентів розчинники, то макромолекулярні комплекси одержують на межі розподілу фаз двох рідин, які не змішуються [106]. Це, як правило, розчин

полімера в органічному розчиннику і водний розчин солі металу. Результати проведених досліджень свідчать, що в ряді випадків міжфазний метод в порівнянні з гомогенним, має ряд переваг.

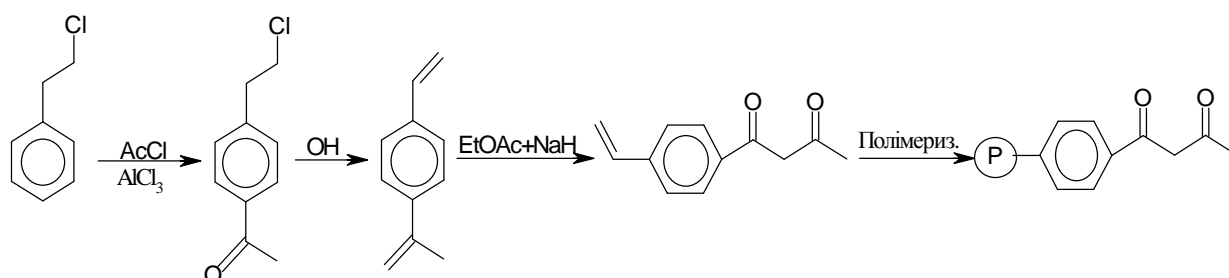
Для нерозчинних полі-лігандів найбільш характерним методом є реакція в суспензії [101;107]. В цьому випадку найважливіше підібрати такий розчинник, в якому полімер набухає.

В якості солей металів найчастіше використовуються галогеніди, сульфати і нітрати завдяки з їх хорошою розчинністю в органічних розчинниках [105-109], рідше - ацетати [101;107;110]. Проте використання ацетатів має ту перевагу, що в реакціях обміну з хелатними лігандами утворюється слабка оцтова кислота, тоді як використання солей сильних кислот супроводжується різким зниженням рН розчинів в процесі синтезу, що веде до зниження виходу макрокомплексів. Так, при використанні в реакції хелатоутворення сульфату, нітрату та ацетату міді з полімером, який містить  $\beta$ -дикетон, в однакових умовах відносна кількість зв'язаних з іонами металів функціональних груп, складає 19, 20,5 і 94,9% відповідно [111].

В роботі [105] при взаємодії іонів металів з поліметакроїлацетоном, полівініламінами та іншими лігандами були одержані полімери, в яких хелати металів знаходяться як підвішена група, а також синтезовано металополімери, в яких катіони є частиною полімерного скелету.



Досить цікавими виявились результати роботи [112], де було синтезовано хелати перехідних металів з гомополімерами та кополімерами полівінілбензоїлацетону. На першому етапі був одержаний вінілбензоїлацетон і проведена його полімеризація за схемою:



Після цього проводили взаємодію ацетату металу з полімерним лігандом у розчині тетрагідрофуран-вода. Проведений аналіз на вміст металу в полімерному ланцюгу показав, що у більшості випадків ступінь координації не перевищує 40%, таким чином метал входить не до кожної структурної ланки полімеру.

**Гомополімеризація** ненасичених комплексів металів є майже єдиним методом синтезу металополімерів, у яких практично всі хелатуючі фрагменти зв'язані з металом [113 - 115]. Одним із відомих способів одержання металополімерів є полімеризація та кополімеризація металовмісних мономерів на основі солей ненасичених кислот. У роботі [116] вивчено полімеризацію та досліджено будову і магнітні властивості синтезованих полімерів на основі акрилатів 3-*d* металів Co(II), Ni(II), Cu(II) і Fe(III). Вивчення радикальної полімеризації в розчинах показало, що її швидкість для акрилатів металів нижча, ніж для акрилової кислоти, і залежить від природи металу: полімеризація комплексів Cu та Fe може супроводжуватися реакцією міжмолекулярного обриву ланцюга.

В останні роки в літературі зустрічаються роботи в яких показано можливість одержання металополімерів шляхом гомополімеризації комплексів металів. На жаль, кількість таких робіт обмежена. Згідно з опублікованими на сьогоднішній день даними, швидкість їх полімеризації значно менша, ніж швидкість полімеризації вільних лігандів [117].

**Кополімеризація** металохелатних мономерів з традиційними мономерами більш поширена, ніж їх гомополімеризація [118-121]. Взагалі у хімії полімерів значно краще вивчено процеси кополімеризації, оскільки це дозволяє втілювати в одному матеріалі властивості різних гомополімерів та змінювати їх у потрібному напрямку. Крім того, сам процес кополімеризації відбувається значно краще, оскільки кожен з мономерів може виступати ініціатором полімеризації іншого [122].

Багатьма авторами [112, 120-124] досить детально було вивчено кополімеризацію  $\beta$ -дикетонів та їх комплексів з 3-*d* металами з акрилонітрилом і метилметакрилатом. Показано, що для метакроїлацетону характерно утворення

кількох типів таутомерів, кожен з яких має різну реакційну здатність і вибірково реагує з різними вініловими мономерами. Розрахунковим способом було показано, що взаємне розміщення карбонілу та вінільної групи в просторі сильно впливає на розподіл електронної густини по подвійному зв'язку. Так, цис-положення карбонілу і подвійного зв'язку дає дефіцит електронів на подвійному зв'язку порівняно з транс-положенням. В залежності від розподілу електронної густини на подвійному зв'язку метакроїлацетону, цей таутомер переважно реагує з тим чи іншим вініловим мономером, а його втрата при полімеризації компенсується зміщенням рівноваги.

Таким чином, в останні роки в літературі зустрічаються роботи, в яких описано процеси полімеризації та кополімеризації мономерних комплексів 3-*d* металів, проте серед них є лише одиничні, де розглядаються  $\beta$ -дикетонатні комплекси, а роботи, в яких були б детально описані процеси полімеризації лантанідних комплексів, практично відсутні.

#### **1.4.2. Синтез та полімеризація комплексів металів з ненасиченими $\beta$ -дикетонами.**

У роботі [125] описано синтез сітчастих полімерів на основі комплексів макродізоціанатів (МДЦ) і  $\beta$ -дикетонатів тривалентних металів ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) з поліуретанами, в хелатні кільця яких введено функціональні групи. Металовмісні поліуретани одержували змішуванням еквімолярних кількостей макродізоціанатів з амінопохідними хелатів, попередньо розчинених в ДМФА.

Щоб прослідкувати вплив металу на мікроструктуру одержаних плівок, синтезували сітчастий поліуретан на основі тих же макродізоціанатів, але зшитий триметилолметаном. Було показано, що метали, зв'язані з полімерною матрицею координаційними зв'язками, впливають на структуру полімера аналогічно впливу металів, які введено в полімер внаслідок утворення іонних зв'язків. Вплив металів на структуру полімеру пов'язаний не з природою зв'язку метал-полімер, а із здатністю фрагментів ланцюга, що містять іони металів,

вступати в міжмолекулярні донорно-акцепторні зв'язки з функціональними групами, які входять до складу гнучких блоків макромолекули. Це призводить до руйнування структури і деякого збільшення розмірів областей неоднорідності. Так авторами [126] було досліджено гомополімеризацію координаційних сполук Co(II), Mn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III) на основі метакроїлацетону (mhd) в розчині етанолу при ініціюванні АІБН з концентрацією 0,8-2,5ммоль/л. Кінетичні криві полімеризації (рис.1.10) вказують на те, що реакційна здатність мономерів залежить від природи металу.

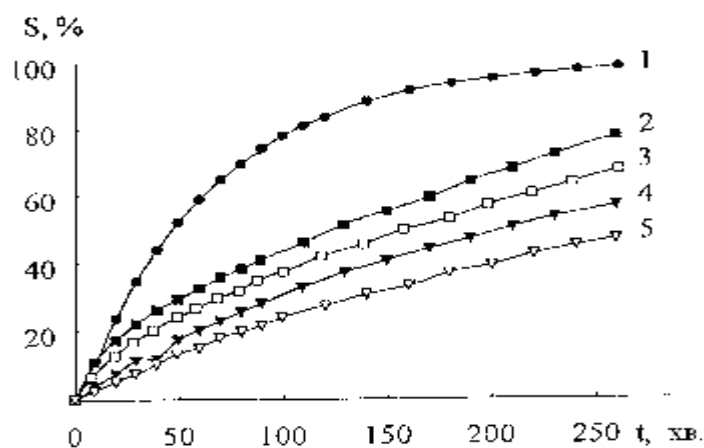


Рисунок 1.10 – Кінетика перетворення метакроїлацетону та метакроїлацетилацетонатів перехідних металів: 1-mhd; 2-Mn(mhd)<sub>2</sub>; 3-Co(mhd)<sub>2</sub>; 4-Ni(mhd)<sub>2</sub>; 5-Cr(mhd)<sub>3</sub>.

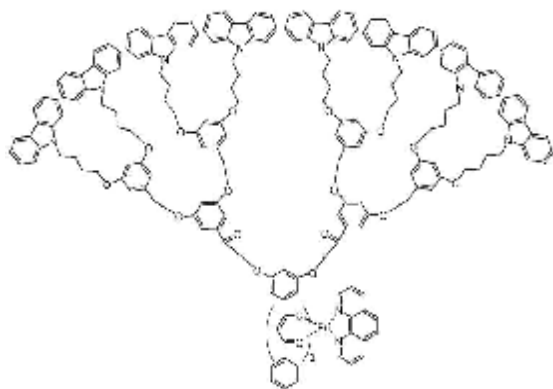
Найбільшу швидкість полімеризації має Mn(mhd)<sub>2</sub>. Крім того, в усіх випадках швидкість полімеризації хелатів значно нижча ніж самого ліганда.

Методом складноестерної конденсації був запропонований спосіб синтезу карболанцюгових полімерів з β-дикарбонільними фрагментами [110; 127;128]. В якості ацилюючих компонентів використовували диестери чи дихлорангідриди кислот, а в якості ацильованих компонентів – біфункціональні сполуки з рухомими атомами водню (диестери дикарбонових кислот, кетони, дикетони). Але авторами були одержані лише олігомери з молекулярною масою не більше кількох тисяч, саме тому цей метод не приніс відчутного успіху в синтезі полімерів, які містять β-дикетонатні фрагменти.

Що стосується металополімерних лантанідвмісних сполук, то відомості про їх синтез методом гомополімеризації в літературі відсутні. Як правило, полімерні комплекси лантанідів отримують кополімеризацією з макромолекулярними лігандами - поліметилметакрилатом, полістиролом, полвінілкарбазолом та ін. В роботі [30; 31] на прикладі алкільних та фторованих

$\beta$ -дикетонатів всього ряду лантанідів показано, що координація іона Ln(III) відбувається з атомом кисню  $>C=O$ -груп метилметакрилату, а приєднання до MMA молекули  $\beta$ -дикетона йде по атому карбона кето-групи. При цьому спостерігається посилення люмінесценції в кополімерних комплексах в порівнянні з відповідними моно- $\beta$ -дикетонатами ~ в 20 разів для Sm, Nd; Yb і в 40 разів - для Eu.

Дуже цікаві роботи по синтезу і вивченню властивостей дендритних  $\beta$ -дикетонатів Eu та антенного ефекту [129]. Ці деревоподібні  $\beta$ -дикетонатні



ліганди складаються з дібензоїл-метанового ядра та поліарилових естерів Фреше-типу, щеплених по кінцях. Дані комплекси утворюють подобу ізольованих капсул з Eu в центрі, що перешкоджає міжмолекулярній взаємодії, тим самим зменшується ефект самогасіння люмінесценції. Кінцеві

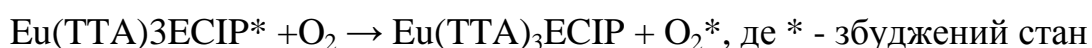
карбозольні блоки через високий коефіцієнт екстинції дозволяють захопити більше фотонів і передати енергію на центральний іон, чим сильно збільшують інтенсивність випромінювання.

В роботах [23] були вивчені властивості мономерних комплексів акрилатодібензоїлметанату європію ( $Eu(Dbm)_2Acr \cdot 0,5H_2O$ ), а також його гомо- та сополімерів з метилметакрилатом в різних співвідношеннях. Радикальну полімеризацію  $Eu(Dbm)_2Acr \cdot 0,5H_2O$  (полімер I) автори проводили з використанням ініціатору АІБН при  $85^{\circ}C$  протягом 20 год. Кополімеризацією розчину  $Eu(Dbm)_2Acr \cdot 0,5H_2O$  з MMA у безводному діоксані в атмосфері інертного газу було отримано сполуки:  $Eu(Dbm)_2Acr \cdot 0,5H_2O:MMA = 1:2$  (кополімер II), 1:6 (кополімер III) та 1:9 (кополімер IV). Виходячі з даних ІЧ-спектроскопії автори довели, що металокомплекс входить до структури як гомо-, так і кополімеру. При цьому в ході полімеризації відбувається відщеплення одного іону дібензоїлметанату і підвищується вміст Eu(III) в I. Інтенсивність

смуг  $\beta$ -дикетонатоакрилату європію залежить від вмісту його в кополімері і зростає від IV до II.

Для всіх отриманих сполук спостерігалась яскрава люмінесценція. Основна частка енергії випромінювання в спектрі люмінесценції  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3\text{Acr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  припадає на лінії електро-дипольного  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -переходу, причому його інтенсивність майже на порядок вище інтенсивності смуг магнітно-дипольного переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Електричне поле лігандів, в якому знаходиться іон  $\text{Eu}^{3+}$ , повністю знімає виродження термів  ${}^7\text{F}_1$  і  ${}^7\text{F}_2$  (відповідно 3 і 5 Штарківських компонент), що вказує на низьку симетрію центрів люмінесценції ( $\text{C}_{2v}$ ). В спектрі люмінесценції  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  інтенсивність смуги синглет-синглетного переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  більш висока в порівнянні з інтенсивністю  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  переходу, Штарківські компоненти якого значно віддалені один від одного ( $\Delta F \sim 520\text{cm}^{-1}$ ). Спектри люмінесценції полімерів I-IV мають диффузність, тоді як спектри люмінесценції  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3\text{Acr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  досить чіткі і вузькі, що зумовлено різним оточенням іонів  $\text{Eu}^{3+}$  в полімері і мономері. Цікавою особливістю цих сполук є помітне збільшення інтенсивності люмінесценції при переході від мономера  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  до кополімерів, в той час як вміст  $\text{Eu}^{3+}$  в полімерах зменшується. Характерною особливістю спектрів збудження люмінесценції кополімерів у порівнянні з вихідним мономером є зникнення довгохвильової компоненти в області 420-460 нм, яка пов'язана з СПЗ, що обумовлює високу  $I_{\text{фл}}$  кополімеру.

В [130] отримано полімерні матеріали на основі полістиролу допованого комплексом  $\text{Eu}^{3+}$  з 2-теноїлтрифторацетоном та 1-етил-2-(N-етил-карбазоліл-4)імідазо(4,5-F)1,10-фенантроліном ( $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{ЕСІР}$ ), які є високочутливими сенсорами на кисень. Люмінесценція отриманого полімерного матеріалу змінюється в залежності від концентрації кисню:



При цьому, найбільший пік в спектрі спостерігається при 610 нм, що відповідає переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  іону  $\text{Eu}^{3+}$ , а випромінювання полістиролової матриці відсутнє, що свідчить на користь повного переносу енергії на комплекс  $\text{Eu}$ .

Що стосується полімерних комплексів на основі  $\beta$ -дикетонатів металів, які містять ненасичені фрагменти в структурі, то в літературі зустрічаються досить мало робіт по цій проблемі [110,125]. Полімери на основі лантанідвмісних комплексів з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами не описано взагалі.

### **1.5. Органічні світлодіоди на основі комплексів лантанідів.**

Комплекси лантанідів з органічними лігандами, зокрема з  $\beta$ -дикетонами, є перспективним класом сполук для створення електролюмінесцентних (ЕЛ) пристроїв завдяки специфіці механізму люмінесценції, що дозволяє забезпечити монохроматичне ефективне випромінювання та досягти тривалого строку служби електролюмінесцентного пристрою [131].

#### **1.5.1. Будова та принцип роботи органічних світлодіодів.**

Електролюмінесцентні органічні діоди (OLED) являють собою багатошарові структури сендвичевого типу, які володіють властивістю перетворювати електричну енергію в світлову. Несучою основою OLED-пристрою є скляна або полімерна підкладка, покрита прозорим провідним шаром оксиду індію-олова (ITO), що виконує роль анода [132]. На неї наноситься шар дирочно-провідного матеріалу (HTL), потім - емісійний шар органолантаніда (EML), дирочно-блокуючий шар (HBL) і катод (Ag, Al, Mg), що наноситься поверх органічних шарів зазвичай шляхом термічного напилення (рис.1.11, а). Кількість шарів та тип їх нанесення залежать від вибраних матеріалів та технології виготовлення OLED. Сумарна товщина органічних шарів становить 100 – 200 нм. OLED класифікуються за кількістю органічних шарів (одно-, дво-, три- та багатошарові); за способом формування органічних плівок (плівки, напилені з газової фази; плівки, осаджені з розчинів); за природою люмінесцентного матеріалу (органічні низькомолекулярні речовини, полімери, комплекси металів з органічними лігандами). У скороченій формі структура



OLED позначається за схемою:  $A/X_1/X_2/\dots/X_n/K$ , де  $A$  – матеріал аноду,  $X_n$  – хімічний склад  $n$ -го органічного шару,  $K$  – матеріал катоду.

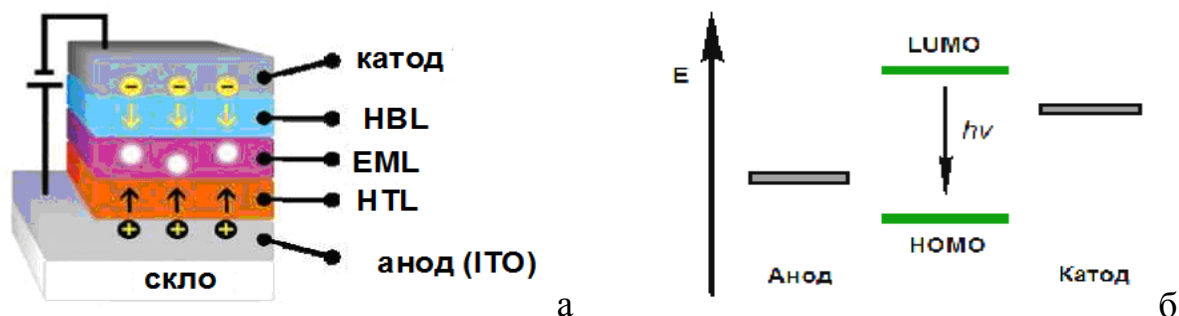


Рисунок 1.11 – Схематичне зображення структури найпростішого OLED (а) та діаграма відповідних енергетичних рівнів (б); LUMO- зона провідності, НОМО – валентна зона напівпровідників.

Принцип роботи найпростішого одношарового пристрою (рис.1.11, б) полягає в наступному: при подачі електричного струму у прямому напрямку електрони інжектуються з катоду на LUMO, а дірки – з аноду на НОМО органічного матеріалу. Таким чином, електрони повинні подолати бар'єр між енергетичними рівнями матеріалу катоду та LUMO органічної речовини, в той час як дірки повинні подолати бар'єр між енергетичними рівнями ІТО та НОМО органічної речовини. Після інжекції носіїв зарядів вони рухаються у органічному шарі під дією зовнішнього електричного поля у напрямку протилежно зарядженого електроду. Якщо електрон та дірка зустрічаються, вони рекомбінують з випромінюванням світла. За однією з теоретичних моделей електрон і дірка, локалізовані на одній молекулі, утворюють молекулярний екситон [132; 133], який може зазнати випромінювальний або безвипромінювальний розпад. Електрон, що знаходиться в синглетному збудженому стані молекули ( $^1S_1$ ), при зближенні з діркою формує синглетний екситон. У разі, якщо електрон знаходиться на одному з трьох енергетичних підрівнів триплетного збудженого стану молекули ( $^3T_1$ ), електронно-діркова пара утворює триплетний екситон. При електрозбудженні органічного емісійного матеріалу інжектовані в шар люмінофора електрони рекомбінують з дірками і заселяють  $^1S_1$  збуджений стан матеріалу з імовірністю 25% і  $^3T_1$  стан - з

імовірністю 75%. Таким чином, співвідношення 3:1 між утвореними триплетними та синглетними екситонами встановлює верхню межу в 25% для квантового виходу флуоресценції органічного емітера. Навпаки, електролюмінофори з високим квантовим виходом фосфоресценції (до 75%) можуть бути використані для створення дуже ефективних органічних електролюмінесцентних пристроїв [53; 86; 134]. Органічні сполуки у складі ЕЛ пристроїв в більшості випадків проявляють флуоресценцію з ефективністю випромінювання менше 25%.

### 1.5.2. Органічні світлодіоди на основі комплексів лантанідів.

Перші дослідження в області використання  $\beta$ -дикетонатних комплексів РЗЕ при створенні електролюмінесцентної комірки з'явилися в 1990 році. Кідо з співавторами описав двошаровий OLED на основі ацетилацетонату тербію [135]. Пізніше було створено перший OLED на основі трифторацетилацетонатного комплексу європію. [134-139]. Потрібно відмітити, що комплекси Eu(III) зарекомендували себе в якості найбільш перспективних люмінесцентних матеріалів для червоних випромінювачів, оскільки вони генерують монохроматичне світло з довжиною хвилі 614 нм, в той час як відомі органічні матеріали – емітери для червоної області спектру – дають дуже широку смугу (~ 100 нм). [136].

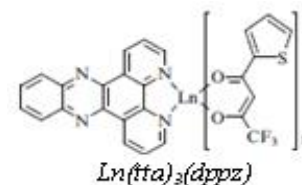
В роботах Окада зі співавторами [140-142] було створено низку електролюмінесцентних пристроїв (дво- та тришарових) на основі змішанолігандних комплексів європія з різними  $\beta$ -дикетонами (dfp, mdfp, dtp, tta), для яких спостерігалась інтенсивна червона емісія з максимумами яскравості від  $32,0 \text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$  при 9 В до  $440 \text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ . В [143] встановлено, що в комплексах Eu(III) з tta, dbm, flat, flha триплетні рівні лігандів, не зважаючи на різну природу замісників, розташовані досить близько ( $\sim 20500 \text{ см}^{-1}$ ), тому ефективність передачі енергії з лігандів на іон європію у відповідних  $\beta$ -дикетонатах повинна бути дуже близькою. Проте інтенсивності люмінесценції цих комплексів

виявився різним. Найкращий результат було отримано для пристрою ITO/TPD/Eu(flha)<sub>3</sub>(bath):AZM-Hex/Mg з максимумом яскравості 10 кд·м<sup>-2</sup>. Заміна в комплексах Eu(III) та Sm(III) ліганду flha на hfnh дозволила підвищити електролюмінесценцію в OLED-пристроях до 967 та 42 кд·м<sup>-2</sup> відповідно [144].

В [145] вивчено спектрально-люмінесцентні властивості змішанолігандних комплексів Eu(III) на основі НТФА та гептадекафторбензоїлацетату з фенантроліном в розчинах толуолу та тонких плівках полівінілкарбазолу:

Для пристроїв ITO/PEDOT/ $\beta$ -dikEu:PVK/CaMg/Al отримано електролюмінесценцію в червоному спектральному діапазоні (613 нм), а на характер спектрів ЕЛ в короткохвильовій (синій) області впливає природа аніонного ліганду.

В роботах [145; 146] досліджувались  $\beta$ -дикетонатні комплекси РЗЕ (Eu, Sm, Tb), які містили оксадіазольні фрагменти, з нейтральними лігандами типу 2-(2-піридил)бензоімідазол (pym). Синтезовані на їх основі двошарові OLED показали квантову ефективність 1,1 - 1,7% при 612 нм, що, на думку авторів, обумовлено поліпшенням зарядно-транспортних властивостей комплексу за рахунок саме оксадіазольних радикалів. Автори [147], використовуючи в якості нейтрального ліганду заміщений фенатролін, синтезували комплекс Ln(tta)<sub>3</sub>(dppz), і на його основі створили OLED ITO/TPD/ Ln(tta)<sub>3</sub>(dppz):CBP/BCP/Alq<sub>3</sub> з зовнішньою квантовою ефективністю 2,1% та яскравістю 1670 кд·м<sup>-2</sup>.



Не зважаючи на досить ґрунтовні дослідження стосовно використання  $\beta$ -дикетонатів, карбоксилатів, піразолонатів РЗЕ для створення OLED пристроїв, встановлення однозначних залежностей між складом, фото- та електролюмінесценцією цих комплексів поки що є практично нездійсненою задачею. Причина цього полягає в тому, що ефективність роботи електролюмінесцентного пристрою залежить не лише від оптичних характеристик матеріалу EML, але й від правильного підбору матеріалів НТЛ, ЕТЛ та електродів, якості покриттів та товщини шарів, технологічних

особливостей виготовлення. Кожен з цих факторів значною мірою впливає на характеристики світлодіоду.

### 1.5.3. Електролюмінесценція у органічних плівках, осаджених з розчину.

Існує два напрямки в області створення нових OLED [134]. Перший передбачає використання кількох органічних шарів з низькою молекулярною масою, кожен з яких виконує свою функцію (інжекційну, транспортну та випромінювальну). При цьому шари наносяться методом термічного напилення з газової фази. Метою другого напрямку є зменшення кількості органічних шарів шляхом використання багатофункціональних матеріалів з застосуванням полімерних матеріалів, плівки яких осаджують з розчинів. Цей спосіб дозволяє осаджувати органічні плівки з високою швидкістю і за низькою собівартістю з використанням високомолекулярних олігомерів та полімерів, що містять різні типи функціональних груп. Таким чином підвищується поліфункціональність матеріалів, що дозволяє зменшити кількість органічних шарів у світлодіоді.

Перші OLED, виготовлені за методом осадження плівок з розчину, були на основі полівінілкарбазолу (PVC) (рис. 1.12), який проявляє люмінесценцію у видимій синій та близькій УФ-області, має високу (переважно діркову) провідність.

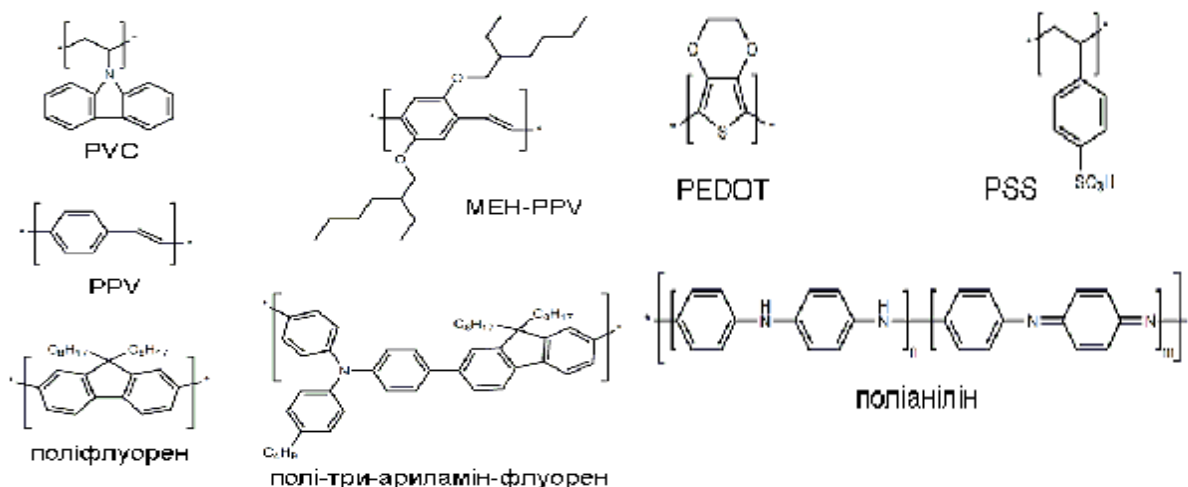


Рисунок 1.12 – Приклади речовин, які використовуються у якості матеріалів EML у OLED, виготовлених за методом осадження плівок з розчину.

Окислюючи або відновлюючи полімер, можливо пристосувати його для кращої інжекції електронів або дірок. Інший спосіб підвищити електронну провідність полімеру – легувати його похідними ціанобензолу, які виступають акцепторами електронів. Колір люмінесценції можливо змінювати, додаючи до EML різні люмінесцентні присадки.

Наступним кроком у розвитку методу виготовлення OLED шляхом осадження плівок з розчину стало застосування спряжених полімерів, які містять одиничні та подвійні зв'язки, що чергуються уздовж полімерного ланцюга, утворюючи делокалізовану  $\pi$ -електронну систему. При цьому зв'язувальна  $\pi$ -орбіталь (HOMO) заповнена в основному стані молекули полімеру, в той час як заповнення розпушувальної  $\pi^*$ -орбіталі (LUMO) відбувається у збудженому стані молекули. Тому спряжені полімери проявляють напівпровідникові властивості [148]. Перший OLED, виготовлений з використанням спряжених полімерів, був на основі поліфеніленвінілену (PPV) – полімеру, який у формі тонкої плівки проявляє інтенсивну жовто-зелену люмінесценцію навіть за відсутності люмінесцентних домішок. Цей пристрій мав просту будову і складався з вкритого шаром ITO скла у якості прозорого аноду, полімерного шару товщиною 70...100 нм та напиленого зверху алюмінієвого катоду. Його квантовий вихід становив 0,01%. Чистий PPV нерозчинний у більшості розчинників, тому для формування його плівок на підкладці проводили полімеризацію *in situ* при нагріванні. У подальшому було розроблено розчинні модифікації PPV (MEH-PPV), що дозволило проводити осадження плівок у одну стадію[148;149].

Для OLED на основі спряжених полімерів було показано ефективність розміщення полімерного шару з високою дірковою провідністю (наприклад, CN-PPV, суміші PEDOT:PSS або поліаніліну) між анодом та емісійним шаром. Це призводить до підвищення відтворюваності роботи світлодіоду та збільшення його довговічності за рахунок збалансування електронного та діркового струмів. Тому у даний час така двошарова конфігурація (HTL + EML) є найпопулярнішою для OLED, виготовлених за методом осадження плівок з розчину. Ускладнення

структури полімерів, нерозчинних у поширених розчинниках, дало можливість створювати багатошарові OLED з підвищенням квантового виходу та довготривалим строком служби світлодіоду. Прикладом може слугувати використання тонкого (10 нм) шару кополімеру три-ариламін-флуорену між EML та HTL [149]. Системи на основі спряжених полімерів PPV та поліфлуорену характеризуються досить низькими енергіями триплетних станів. Ця обставина робить їх непридатними для використання у якості носіїв для фосфоресцентних матеріалів з зеленим та синім кольорами випромінювання. Тому, поліфлуорен був успішно використаний тільки для виготовлення полімерів з червоним кольором випромінювання. Ймовірно, єдиний спосіб домогтися високої ефективності для лінійних спряжених полімерів полягає в розробці такої структури, при якій всі рекомбінації призводили б до збудження синглетних станів.

## 1.6 Висновки до розділу 1.

Наявні в літературі дані свідчать про те, що координація іонів лантанідів з  $\beta$ -дикетонатними лігандами помітно підвищує ефективність 4f-люмінесценції. Проте практично відсутні дані, що дозволяють здійснювати спрямоване гасіння або сенсibilізацію люмінесценції лантанідного центру за рахунок утворення полімерних комплексів на їх основі. В той же час не вивченими є оптимальні методики отримання наночасток і плівок на основі  $\beta$ -дикетонатних лантанід-вмісних комплексів, не виявлено основні закономірності зміни фізико-хімічних властивостей сполук при переході від мономерних до полімерних комплексів.

Не зважаючи на те, що  $\beta$ -дикетонатні комплекси РЗЕ широко досліджувались протягом не одного десятиліття, в літературі дуже обмежені відомості про комплекси 4f-металів з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами, особливості їх будови та властивостей, і практично відсутні дані про їх полімеризацію. Спроби одержати металополімери на основі  $\beta$ -дикетонів виявилися вдалими лише для деяких метакроїлацетилацетонатів металів. Варто відзначити, що

процеси полімеризації комплексів металів, як метод синтезу металополімерів, взагалі вивчені дуже мало і для обмеженої кількості лігандів, таких як порфірини, ізоціанати, бензоїлперокси.

Як свідчить аналіз літературних даних, металополімери переважно одержують методом взаємодії солей металів з макромолекулярними лігандами. Однак, цей метод має ряд недоліків, а саме: низька молекулярна маса синтезованих полімерів, часткова деструкція полімерного ланцюга, низькі виходи металополімерів, низький ступінь координації функціональних груп, неоднорідність хімічного складу, що негативно впливає на фізичні характеристики металополімерів.

Тому полімеризація комплексів металів з ненасиченими  $\beta$ -дикетонатними лігандами є перспективним методом для одержання однорідних за хімічним складом металополімерів. У зв'язку з цим необхідні дослідження в області синтезу ненасичених комплексів металів, вивчення особливостей процесів їх гомо- і кополімеризації, встановлення будови і властивостей одержаних металополімерів.

Пошук потенційних електролюмінесцентних матеріалів поміж комплексів лантанідів з органічними лігандами ґрунтується на умовах їх фотолюмінесценції з високим квантовим виходом. Але в літературі наводяться одиночні приклади по створенню електролюмінесцентних пристроїв на основі насичених та/або модифікованих  $\beta$ -дикетонатів лантанідів. Відомостей про електролюмінесцентні властивості ненасичених  $\beta$ -дикетонатів та їх металополімерів немає взагалі, хоча останні можуть бути перспективними прекурсорами для створення OLED завдяки значному збільшенню випромінювальних центрів.

## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даному розділі описано вихідні речовини для синтезу комплексів Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами (2-метил-5-феніл-пентен-1-діоном-3, 2,6-диметил-гептен-1-діоном-3,5); металополімерів та кополімерів на їх основі; наведено методики синтезу  $\beta$ -дикетонатних лігандів, а також фізико-хімічні методи дослідження, які використано для вивчення властивостей і будови лантанідних комплексів та їх металополімерів.

#### 2.1 Вихідні речовини.

Для синтезу  $\beta$ -дикетонатних комплексів лантанідів було використано ацетат європію (III)  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), нітрат самарію (III)  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), гідроксид натрію NaOH (х.ч.) без додаткової очистки. Для синтезу ненасичених  $\beta$ -дикетонів використовували ацетофенон (х.ч.), 2-метилбутанон-2 (х.ч.), етиловий естер метакрилової кислоти (х.ч.) та Na металевий. Для перекристалізації металокомплексів, проведення процесів їх полімеризації і спектрально-люмінесцентних досліджень було використано полярні та неполярні розчинники: диметилформамід (ДМФА), етилацетат, ацетон, хлороформ, ізопропанол, 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил) (АІБН). Кополімери лантанідних комплексів одержано зі стиролом, метилметакрилатом та вінілкарбазолом.

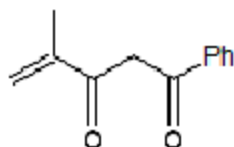
Полімери полівінілкарбазол (PVK) полі(етилендіокситіофен) : полі(стиренсульфонат) (PEDOT:PSS) для отримання планарних гетероструктур виробництва фірми Sigma-Aldrich використовувалися без додаткової обробки. В якості несучої підкладки використовували скло з нанесеним індій-станум оксидом (ІТО)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (поверхневий опір 8 – 12 Ом/см) виробництва фірми Merck



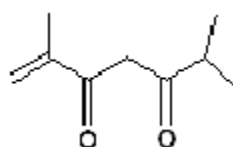
## 2.2 Методики синтезу ненасичених $\beta$ -дикетонів та комплексів лантанідів на їх основі.

Для отримання  $\beta$ -дикетонатних комплексів Sm(III) та Eu(III) в якості лігандів були синтезовані наступні  $\beta$ -дикетони:

- 2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 (метакроїлацетофенон, Hmphpd)

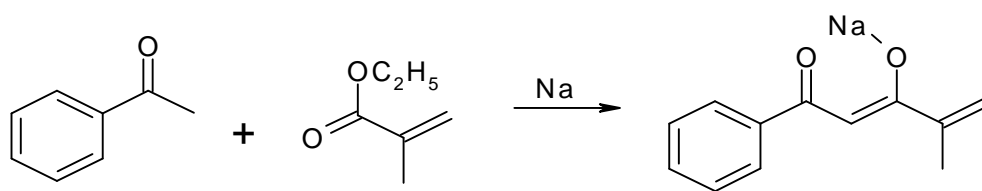


- 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (Hdmhpd)



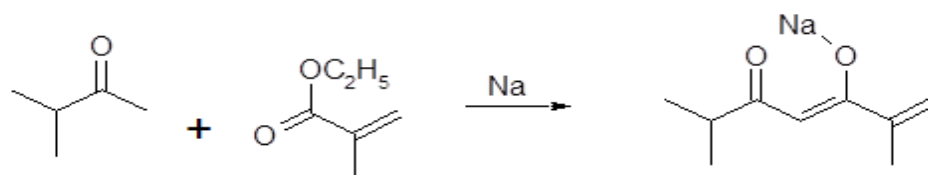
2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 синтезовано зі свіжеперегнаних ацетофенону та етилового естеру метакрилової кислоти.

В трьохгорлий реактор, оснащений мішалкою, зворотним холодильником і крапельною воронкою, в якому містилось 0,5 молей металевого натрію (11,5 г) та 300 см<sup>3</sup> сухого диетилового естеру, додавали по краплям розчин 0,5 моль (59 см<sup>3</sup>) ацетофенону та 0,5 моль (63 см<sup>3</sup>) етилового естеру метакрилової кислоти, попередньо охолодженого сумішшю льоду з сіллю. Реакційна суміш при цьому розігрівалась та випадав осад жовтого кольору:



Після додавання останньої порції реагентів розчин перемішували ще 3 години та залишали на 12 годин при  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ . Після цього осад відфільтровували, промивали етером, висушували в ексікаторі над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вихід кінцевого продукту становив 76 г ( $\sim 72\%$ ). Отримана за описаною методикою натрієва сіль метакроїлацетофенону  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na}$  є кристалічною речовиною жовтого кольору,  $t_{\text{пл.}} = 216^{\circ}\text{C}$ .

2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 синтезовано за аналогічною методикою з використанням 2-метилбутанону-2 (розчин 0,5 моля (43 см<sup>3</sup>)) та етилового естеру метакрилової кислоти (0,5 моль (63 см<sup>3</sup>)):



Вихід кінцевого продукту - 60 г (~68 %).

Натрієва сіль dmhpd C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Na є аморфною речовиною блідо-жовтого кольору, t<sub>пл.</sub> = 205<sup>0</sup>С.

Чистоту синтезованих ненасичених β-дикетонів встановлювали елементним аналізом та методом ЯМР <sup>1</sup>Н (табл. 2.1.).

Таблиця 2.1 - Дані елементного аналізу та ЯМР <sup>1</sup>Н для ненасичених β-дикетонів.

Сполука	Елемент, розраховано (знайден), %			ЯМР <sup>1</sup> Н в CDCl <sub>3</sub> , δ (м. ч.)
	С	Н	Na	
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Na 	68,55 (68,31)	5,28 (5,20)	10,82 (10,94)	1,98 (с., 3Н, <u>CH<sub>3</sub></u> ); 3,55 (с., 1Н, = <u>CH</u> -); 3,62 (с., 1Н, = <u>CH</u> -); 4,82 (с., 1Н, = <u>CH</u> -C(O)); 7,05-7,96 (м. шир., 5Н, <u>Ph</u> ), 16,08 (с. шир., 1Н, <u>OH</u> )
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Na 	61,02 (60,95)	7,91 (7,85)	12,99 (12,90)	1,08-1,14 (д., шир., 6Н, C- <u>CH<sub>3</sub></u> ); 1,90 (с., 3Н, <u>CH<sub>3</sub></u> ); 3,11-3,17 (с., шир. 1Н, C= <u>CH<sub>2</sub></u> ); 3,56 (м., шир. 1Н, - <u>CH</u> -); 3,79 (д., шир. 1Н, C= <u>CH<sub>2</sub></u> ); 5,78 (с. 2Н, = <u>CH<sub>2</sub></u> -CO-); 16,73 (с., шир., 0.181Н, <u>OH</u> )

Методика синтезу комплексів Sm(III) та Eu(III) з β-дикетонами.

Синтез комплексів Ln(III) (Ln=Sm(III), Eu(III),) з ненасиченими β-дикетонами проводили взаємодією водних розчинів нітрату самарію або ацетату європію з водним розчином натрієвої сілі відповідного ліганду при мольному

співвідношенні реагентів 1:3 та невеликому надлишку ліганду (рН 8-9) за кімнатної температури.



де L= mphpd, dmhpd.

Одержані осаді комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували в вакуумному ексікаторі над безводним  $\text{CaCl}_2$ . Одержані комплекси мали жовтий колір, що обумовлено забарвленням лігандів.

Синтез зміщано-лігандних комплексів Sm(III) та Eu(III) з фенантроліном проводили у спиртових розчинах при співвідношенні  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$  та Phen=1:1. Розчини залишали на кілька годин, до встановлення рівноваги і проходження комплексоутворення. Осади, які випали через 3-5 годин, відфільтровували та промивали етанолом, після чого висушували в вакуумному ексікаторі над безводним  $\text{CaCl}_2$ . Одержані комплекси мали світло-жовтий колір.

Особливістю синтезу та очистки  $\beta$ -дикетонатів лантанідів  $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3$  є необхідність проведення всіх операцій при кімнатній температурі, оскільки при підвищенні температури відбувається часткова олігомеризація комплексів (за рахунок наявності в молекулах лігандів реакційноздатного подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$ ), що значно погіршує їх розчинність. З цієї ж причини небажано проводити очистку комплексів характерним для насичених  $\beta$ -дикетонатів методом вакуумної сублимації. Хоч ненасичені  $\beta$ -дикетонатні комплекси є досить леткими, частина їх залишається у вигляді нелеткого залишку, що є наслідком часткової полімеризації.

Елементний та гідратний склад синтезованих комплексів встановлено за даними хімічного та диференціально-термічного аналізів відповідно. Результати елементного аналізу  $\beta$ -дикетонатних комплексів Sm (III) та Eu (III) наведено в табл. 2.2.

Синтезовані комплекси розчиняються у ДМФА, хлороформі, ацетоні, лугах, нерозчинні у воді, етанолі.

Таблиця 2.2 – Елементний аналіз комплексів з Eu (III) та Sm(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами.

№	Комплекс	Ln, %		C, %		H, %	
		Розрах.	Знайд.	Розрах.	Знайд.	Розрах.	Знайд.
I	Eu(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20,29	20,18	57,68	57,81	4,94	4,92
II	Eu(dmphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	23,38	23,41	49,84	49,90	7,08	7,10
III	Sm(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20,08	20,12	57,83	57,87	4,95	4,97
IV	Sm(dmphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	23,15	23,16	50,00	50,11	7,10	7,09

### 2.3 Методика одержання полімерів та кополімерів на основі $\beta$ -дикетонатів Sm(III) та Eu(III).

При синтезі металополімерів однією з найважливіших вимог є однорідність хімічного складу в усій полімерній матриці [150; 151]. Тому доцільно проводити синтез таких полімерів полімеризацією комплексів металів з ненасиченими замісниками, ніж проводити синтез взаємодією органічної полімерної молекули з солями металів оскільки в першому випадку більша ймовірність одержання матеріалів з рівномірним розподілом металу в усій макромолекулі.

Полімерні металокомплекси самарію (III) та європію (III) одержані методом термоініційованої радикальної полімеризації. Процес радикальної полімеризації можна розглядати як три паралельні реакції: ініціювання, ріст та обрив ланцюга, які проходять з постійною швидкістю лише на початкових стадіях процесу. При відсутності індукційного періоду в системі виникає квазістаціонарний стан, тобто такий стан, при якому концентрація радикалів стає постійною за рахунок рівності швидкостей їх генерації та загибелі [122]. Після закінчення стаціонарного періоду в системі починаються суттєві зміни в її складі та фізичних властивостях, що відбивається як на кінетиці, так і на властивостях полімеру в цілому. Далі спостерігається суттєве прискорення полімеризації, яке

характерно для багатьох мономерів і носить назву гель-ефекту. Це означає, що в системі зростає в'язкість середовища, що зменшує швидкість дифузії реагуючих частинок, і настає неконтрольований процес різкого прискорення полімеризації з великим тепловиділенням. Рух великих молекул макрорадикалів різко зменшується, а на рух маленьких молекул в'язкість практично не впливає. Якщо проводити процес в невеликій посудині, то скипаючий мономер перетворить всю полімерну масу на твердий непрозорий поропласт. На наступній стадії процесу швидкість вже не збільшується, але ще залишається високою, а потім процес полімеризації затухає, що пов'язано з частковим вичерпанням мономера. Тому, як правило, швидкість полімеризації визначають на початковій ділянці кінетичної кривої.

Полімеризацію синтезованих комплексів ( $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ ) проводили при  $80^\circ\text{C}$  в розчині диметилформаміду при концентрації комплексів 0,05 М та концентрації ініціатора АІБН - 0,0005 М в термостаті протягом 20 годин. Одержаний металополімер висаджували з розчину пропанолом-2.

Кінетику радикальної полімеризації вивчали дилатометричним методом протягом 3 годин при  $80^\circ\text{C}$  в ДМФА, концентрації мономера 0,05 М та концентрації ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) - 0,0005 М.

Дилатометр об'ємом 3,594 мл, виготовлений з термостійкого скла, завчасно відкалібровували та поміщали в сорочку, що термостатувалась за допомогою ультратермостату УТ-15 (термостатуюча рідина – дистильована вода). Нестабільність робочої температури не перевищувала  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Температура води в сорочці контролювалась за допомогою термометру типу ТЛ-6 з точністю до  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  з врахуванням поправки, що вказана в атестаті. Виміри контракцій робили за допомогою катетометру КМ-6 з точністю до 0,001 мм. Виміри часу здійснювались за допомогою секундоміру. Похибка вимірювань за 30 хв. не перевищувала 1 сек.

Розчин мономера готувався в скляному градуйованому стаканчику, в якому в 5 мл. ДМФА розчиняли 0,05 моль мономера, та додавали 1% АІБН як ініціатора, після чого суміш перемішувалась до утворення гомогенного розчину.

Далі розчин за допомогою довгої воронки переносили в дилатометр. Дилатометр приєднували до вакуумного насосу та балону з аргонем через трьохходовий кран. Вміст охолодженого дилатометру спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргонем. Процес повторювали тричі.

Підготований дилатометр заповнений аргонем запаювали, термостатували при  $20^{\circ}\text{C}$ . Після цього дилатометр фіксували у сорочці, що термостатувалась, при  $t^{\circ}=80^{\circ}\text{C}$ , та наводили візир катетометра на меніск розчину в ділатометрі. Після чого зміна положення меніску фіксувалась за допомогою катетометру. Відрахунок проводився за меніском та найближчою рисою. Після завершення теплового розширення в перші декілька хвилин, коли стовпчик рідини зупинявся, включали секундомір. Відрахунки проводили з інтервалом 0,5-5 хвилин (в залежності від ступеню контракції).

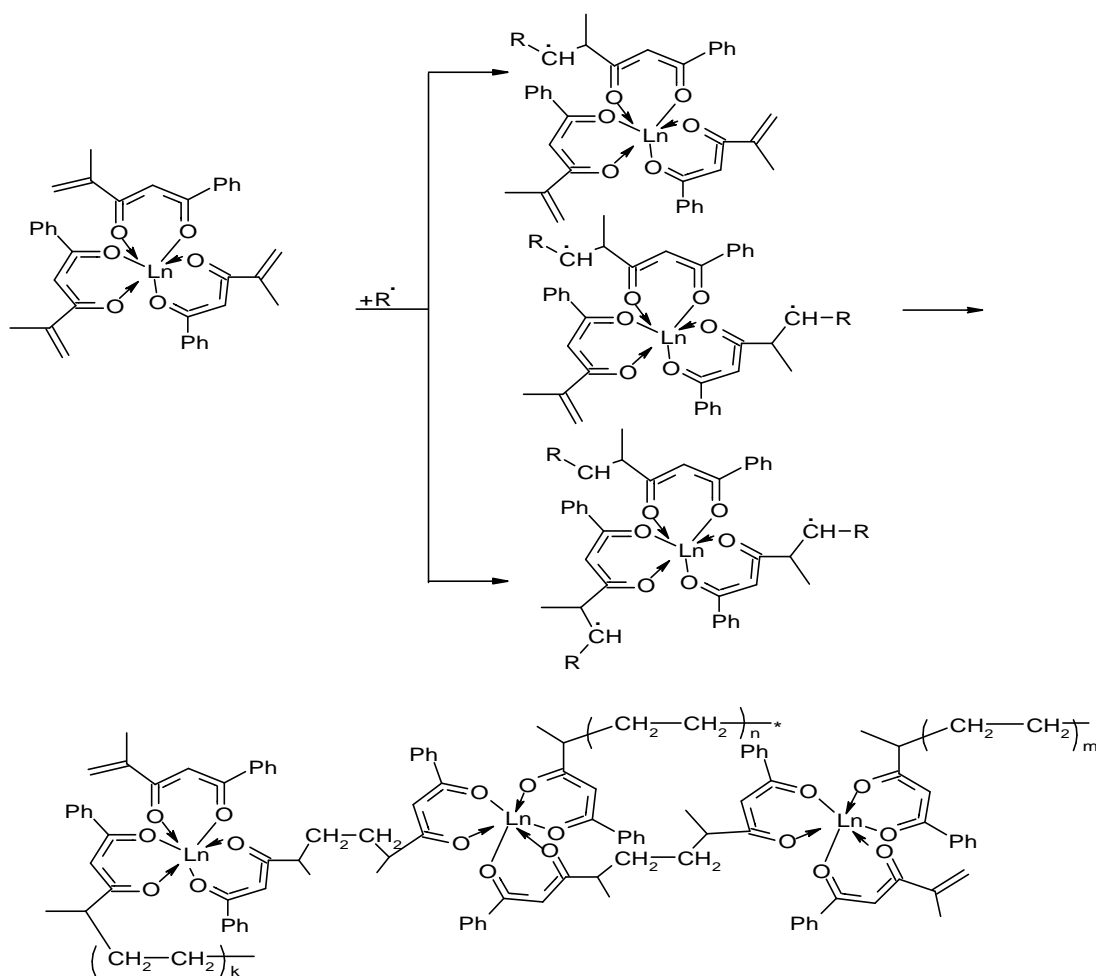


Рисунок 2.1- Схема радикальної полімеризації комплексів  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}$ ).

Після останнього відрахунку дилатометр негайно виймали з сорочки та переносили в льодяну воду. Вміст дилатометру кількісно переносили в стакан з ізопропіловим спиртом в якості осаджувача. Осад відстоювали, фільтрували через завчасно зважений скляний фільтр №16 та сушили у вакуум-сушильній шафі при 40<sup>0</sup>С до постійної маси. Схема радикальної полімеризації метало-комплексів наведена на рис. 2.1. Виділені металополімери обох лантанідів з  $\text{trhrpd}$  являють собою дрібнодисперсні безбарвні порошки [152, 153].

Для розрахунку кінетичних параметрів полімеризації було розраховано конверсію полімеру гравіметричним методом. Фільтр з полімером зважували на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г. Розраховували усадку, що припадає на 1 мм шкали катетометра, за відношенням виходу полімеру у відсотках до усадки в поділках шкали катетометра. Одержане значення множили на різницю між наступним і нульовим відліками, отримуючи для кожного відліку конверсію у відсотках. За одержаними даними будували кінетичні криві полімеризації, які будуть наведені в розділі 4.

За даними кривих полімеризації були розраховані кінетичні параметри.

Розрахунок швидкості полімеризації на початковій прямолінійній ділянці кінетичної кривої проводили відповідно до формули (2.1):

$$V_p = \frac{-d[M]}{dt} = \frac{10 \cdot U \cdot g_m}{M_m \cdot V} \times \frac{1}{t} \quad (2.1)$$

де  $V_p$  - швидкість полімеризації на початковій прямолінійній ділянці кінетичної кривої,  $U$  - конверсія у % за час  $t$ ,  $g_m$  – наважка мономеру в грамах,

$M_m$  – молярна маса мономеру,  $V$  – об'єм дилатометра в мл,  $t$  - час полімеризації в секундах.

Розрахунок зредукованої швидкості реакції полімеризації проводили за формулою (2.2):

$$V_{зр.} = \frac{V_p}{[M]} \quad (2.2)$$

де  $V_{зр.}$  - зредукована швидкість реакції.

Розрахунок сумарної константи швидкості полімеризації проводили за формулою (2.3):

$$K_S = \frac{V_p}{[M][I]^{1/2}} \quad (2.3)$$

де  $K_S$  - сумарна константа швидкості полімеризації,  $[M]$  – початкова концентрація мономеру,  $[I]$  - початкова концентрація ініціатора.

Кополімеризацію синтезованих  $\beta$ -дикетонатних комплексів лантанідів зі стиролом (Styrol) та вінілкарбазолом (VK) проводили в розчині ДМФА при 80°C та співвідношенні комплекс:мономер=1÷99 та 5÷95 (масові відсотки) з ініціатором АІБН, концентрація якого становила 1% від маси мономеру. 10% розчин мономеру заливали в ампули, запаювали та термостатували протягом ~28 годин. Одержані кополімери висаджували ізопропанолом, промивали, відфільтровували та висушували. [154]

## 2.4 Методи дослідження.

Для встановлення складу та будови синтезованих металокомплексів лантанідів з  $\beta$ -дикетонатними лігандами, полімерів та кополімерів на їх основі було застосовано методи електронної спектроскопії поглинання, інфрачервоної спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, ДТА, елементного аналізу, ПМР, методу динамічного розсіяння світла, люмінісцентного та мікроскопічного аналізу.

*Елементний аналіз* використано для ідентифікації синтезованих сполук та встановлення їх складу. Визначення вмісту елементів (С, Н) проведено на аналізаторі «Perkin-Elmer CHN 2400», вміст металу визначено трилонометричним титруванням з індикатором арсеназо 1 та на приладі ІСРЕ 9000 фірми «Shimadzu».

*Метод спектроскопії ядерного магнітного резонансу* на ядрах  $^1\text{H}$  використано для ідентифікації та визначення ступеня чистоти синтезованих ненасичених  $\beta$ -дикетонів (Hmphpd, Hdmpdp). Спектри ЯМР записано на



спектрометрі «Bruker Avance 400» при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Положення сигналів  $^1\text{H}$  визначено відносно сигналу ТМС (зовнішій стандарт). Хімічні зсуви вимірювали в шкалі  $\delta$ . Експериментальна точність величини хімічного зсуву складала  $\pm 0,001$  м.ч. Розчинник для ПМР- дейтерованій хлороформ.

*Диференціальний термічний аналіз* було проведено з метою встановлення гідратного складу комплексів та особливостей їх поведінки при нагріванні. Термогравирами записували на дериватографі «Q – 1500°D» системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур  $20 - 500^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$  у платиновому тиглі за присутності носія (безводного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

*Методом ІЧ-спектроскопії* визначено спосіб координації металу з функціональними групами лігандів. ІЧ-спектри синтезованих сполук записувались на приладі «Spectrum BX II FT – IR» фірми Perkin-Elmer в області  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  у таблетках з KBr.

*Методами електронної спектроскопії поглинання та спектроскопії дифузного відбиття* встановлено симетрію та будову координаційного поліедру синтезованих мономерних та полімерних комплексів. Електронні спекти поглинання та спектри дифузного відбиття записано на спектрофотометрах «UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600» в області  $300 - 700 \text{ нм}$  та «Specord M-40 UV-VIS» в кварцевих кюветах з  $l = 1 \text{ см}$  (область вимірювання  $50000 - 11000 \text{ см}^{-1}$ ; відносна похибка вимірювання оптичної густини  $\pm 0,005$ ).

На основі електронних спектрів поглинання було розраховано параметри ковалентності зв'язку Ln-O: нефелоксетичний параметр (b), параметр ковалентності ( $b^{1/2}$ ) та параметр Sinha (d) відповідно до формул 2.4 – 2.6:

$$\beta = \frac{\nu_{\text{к}}}{\nu_{\text{акв.}}} \quad (2.4)$$

де  $\nu_{\text{к}}$ ,  $\nu_{\text{акв.}}$  – хвильові числа f-f переходів для комплексу та аква-іону відповідно

$$b^{1/2} = \sqrt{\frac{1 - \beta}{2}} \quad (2.5)$$

$$d = \frac{1 - b}{b} \times 100\% \quad (2.6)$$

*Метод динамічного розсіювання світла* використано для встановлення розмірності одержаних комплексів, підбору розчинника з метою одержання

тонких плівок. Визначення розподілу частинок мономерних та полімерних комплексів лантанідів за радіусами в розчинах хлороформу та ДМФА проводили на приладі «Zetasizer Nano ZS» фірми Malvern Instruments в термостатованій комірці при 25<sup>0</sup>С з використанням одноразових 12 мм полістирольних кювет DTS0012.

*Методом електронної мікроскопії* досліджено поверхневі мікроструктури порошків та тонких плівок (товщина плівок є меншою ніж 100 нм) синтезованих сполук шляхом аналізу відбитого «електронного зображення». Цей метод дозволяє отримувати зображення поверхні зразка з роздільною здатністю до 2 нм. Мікрофотографії було записано на просвічуючому електронному мікроскопі «Hitachi H-800» (ТЕМ), скануючому електронному мікроскопі (SEM) «Tescan Mira 3 LMU» та скануючому зондовому мікроскопі «JSPM-4610».

*Методом люмінесцентної спектроскопії* вивчено спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих металокомплексів та полімерів на їх основі. Спектри збудження, молекулярної люмінесценції та 4-*f* люмінесценції іонів Ln(III) в комплексах (тверді зразки та розчини в CHCl<sub>3</sub>, C<sub>ком.</sub>=1·10<sup>-3</sup> М) реєстрували на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL 3-22», «Horiba Jobin Yvon» (безозонова Хе-лампа 450 W), обладнаним для вимірювань як при кімнатній температурі, так і при 77 К (ФЕУ R928P (Hamamatsu, Японія) для видимої області з використанням світлофільтра ОС 11. Спектри збудження та люмінесценції були скореговані з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи і чутливості ФЕУ.

Інтегральну інтенсивність люмінесценції (I<sub>л</sub>) вимірювали виходячи з площі під контуром смуги. Значення відносного квантового виходу (похибка вимірювань ±10%) люмінесценції іонів лантанідів в досліджуваних комплексах розраховано за методикою [155;156]. В якості еталонів для комплексів Eu(III) використано розчин комплексу рутенію з біпіридиллом 4·10<sup>-4</sup> М у воді, квантовий вихід люмінесценції (φ) якого дорівнює 0,028 [157].

Квантову ефективність (Φ<sub>tot</sub>) зразків визначали за формулою:

$$\Phi_{tot} = \Phi_{st} \cdot \frac{(1 - R_{st})}{(1 - R_x)} \cdot \frac{I_x}{I_{st}} \quad (2.7)$$

де  $\Phi_{tot}$  и  $\Phi_{st}$  - квантова ефективність зразка та люмінесцентного стандарту відповідно;  $R_{st}$ ,  $R_x$ ,  $I_{st}$ ,  $I_x$  - відбиття та інтегральна інтенсивність люмінесценції стандарту та досліджуваного зразка відповідно. В якості стандарту використовували  $Y_2O_3:Eu$  3%, для якого  $\Phi_{st} = 85\%$  при  $\lambda_{ex}=254$  нм. Відбиття, виражене в частках одиниці, визначали за допомогою сканування монохроматора люмінесценції в діапазоні 250-260 нм, у той час як монохроматор збудження був встановлений на фіксоване значення  $\lambda_{ex}=254$  нм. В якості стандарту відбиття використовували  $MgO$  ( $R=0,97$ ), (точність визначення квантової ефективності становить  $\pm 10\%$ ).

Імовірність випромінювальних ( $A_r$ ) і безвипромінювальних ( $A_{nr}$ ) переходів зі збудженого рівня іона  $Eu$  (III), а також їх сумарну ймовірність ( $A_{tot}$ ), значення випромінювального часу життя ( $\tau_r$ ), внутрішнього квантового виходу лантаніду ( $\Phi_{Ln}$ ) і ефективність переносу енергії на іон лантаніда ( $\Phi_{ET}$ ) визначали за формулами:

$$A_r = A_{MD} \cdot \frac{I_{tot}}{I_{MD}} \quad (2.8); \quad A_{tot} = \frac{1}{\tau_{exp}} \quad (2.9); \quad A_{nr} = A_{tot} - A_r \quad (2.10);$$

$$\tau_r = \frac{1}{A_r} \quad (3.11); \quad \Phi_{Ln} = \frac{A_r}{A_{tot}} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_r} \quad (2.12); \quad \Phi_{ET} = \frac{\Phi_{tot}}{\Phi_{Ln}} \quad (2.13).$$

де  $A_{MD}$  - імовірність магнітно-дипольного переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ;

$I_{tot}$  та  $I_{MD}$  - інтегральна інтенсивність всіх переходів в спектрі люмінесценції іонів  $Eu(III)$  та магнітно-дипольного переході  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  відповідно;  $\tau_{exp}$  - час життя, яке залежить від оточення іона металу і розраховується за формулою  $A_{MD} = 14.65 \cdot n^3$ , де  $n$  - показник заломлення середовища. [158,159]

Вольт-амперні характеристики одержаних структур в діапазоні  $V = -10 - +10$  В визначали за допомогою станції Keithley 2400. Спектри електролюмінесценції записували на люмінесцентному спектрометрі Perkin-Elmer LS55 в режимі реєстрації біолюмінесценції.

Полімерні шари метало комплексу для виготовлення OLED наносили методом спін-коатингу на спін-процесорі WS-650MZ-23NPP/LITE виробництва Laurell.

## 2.5 Висновки до розділу 2.

Синтезовано 2 ненасичених  $\beta$ -дикетона: 2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 та 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5, склад та чистоту яких доведено елементним аналізом та  $^1\text{H}$  ЯРМ спектроскопією.

Розроблено методики синтезу  $\beta$ -дикетонатних лантанідних комплексів  $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III})$ ), металополімерів та кополімерів на їх основі. Одержано 15 нових сполук:  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{dmhpd})_m \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ ,  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ ,  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ ,  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ ,  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$ ,  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n[\text{Styrol}]_m$ ,  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$ ,  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n[\text{Styrol}]_m$ ,  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ ,  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ ,  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n[\text{VK}]_m$ .

## РОЗДІЛ 3

### МЕТАЛОКОМПЛЕКСИ Eu(III) І Sm(III) з НЕНАСИЧЕНИМИ $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ

Синтез комплексів лантанідів з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами (метакроїл-ацетофеноном та 2,6-диметил-гептен-1-діоном-3,5) складу  $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}$ ) проведено згідно методик, наведених у розділі 2.2. Гідратний склад координаційних сполук та особливості їх поведінки при термолізі визначено методом ДТА, спосіб координації іонів лантанідів з функціональними групами лігандів – методом ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття.

#### 3.1. Дослідження $\beta$ -дикетонатів Eu(III) і Sm(III) в твердому стані.

В ІЧ-спектрах синтезованих  $\beta$ -дикетонатів металів у діапазоні 1500 – 1750  $\text{cm}^{-1}$  знаходяться смуги валентних коливань зв'язків  $\nu(\text{C-O})$  і  $\nu(\text{C-C})$  (табл. 3.1, рис. 3.1, 3.2). Смуга з більш високою частотою ( $\sim 1575\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ ) відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку ( $\text{C}=\text{O}$ ), а з меншою частотою ( $\sim 1520\text{-}1555 \text{ cm}^{-1}$ ) – асиметричному валентному коливанню зв'язку ( $\text{C}=\text{C}$ ). Положення цих смуг у спектрах  $\beta$ -дикарбонільних комплексів в порівнянні з положенням аналогічних смуг в  $\beta$ -дикетонах ( $\nu_{\text{C=O}} 1726$  та  $\nu_{\text{C=C}} 1577 \text{ cm}^{-1}$ ) свідчить про наявність спряження у  $\beta$ -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинань є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків C-O та C-C [71; 162].

В спектрах комплексів смуга  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  вільного ліганду ( $1411 \text{ cm}^{-1}$ ) зсувається в область більш довгих частот, що є доказом координації  $\beta$ -дикетонів.

Характерною особливістю  $\beta$ -дикетонатних комплексів з ненасиченими замісниками є наявність в ІЧ-спектрах в області  $1640\text{-}1670 \text{ cm}^{-1}$  середньої за інтенсивністю смуги валентних коливань подвійного зв'язку  $\nu(\text{C=C})$

ненасиченого ненасиченого замісника. Зникнення цієї смуги або значне зниження її інтенсивності надалі може бути використано для якісної оцінки протікання полімеризації комплексів. Так, для комплексів лантанідів з *mphpd* смуга  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  спостерігається при  $1659\text{ см}^{-1}$  (Sm) та  $1660\text{ см}^{-1}$  (Eu), що свідчить про те, що синтезовані комплекси є ненасиченими сполуками.

Таблиця 3.1 - Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах комплексів Ln(III) (Ln=Sm, Eu) з  $\beta$ -дикетонами ( $\text{см}^{-1}$ ).

Комплекс	$\nu(\text{M}-\text{O})$ + $d_{\text{хел.кільця}}$	$\nu_{\text{as}}$ (C---C)	$\nu_s$ (C---O)	$\nu_s$ (C=C)	$\nu_{\text{as}}$ (C---O)	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Sm( <i>mphpd</i> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	418; 438; 458; 489; 576; 636	1560	1592	1659 <sub>розш.</sub>	1427	3230 3414
Eu( <i>mphpd</i> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	412; 418; 432; 482; 516; 531 575; 638	1557 1542 1536	1609; 1594 <sub>пл.</sub> 1579 <sub>пл.</sub>	1660 <sub>розш.</sub>	1440 <sub>пл.</sub> 1425 1411 <sub>пл.</sub>	3243 3427
Sm( <i>dmphpd</i> ) <sub>m</sub>	489; 546,	1540	1545 <sub>пл.</sub>	-	1459	3390
Eu( <i>dmphpd</i> ) <sub>m</sub>	473; 482; 518	1540	1575 <sub>пл.</sub>	-	1452	3379

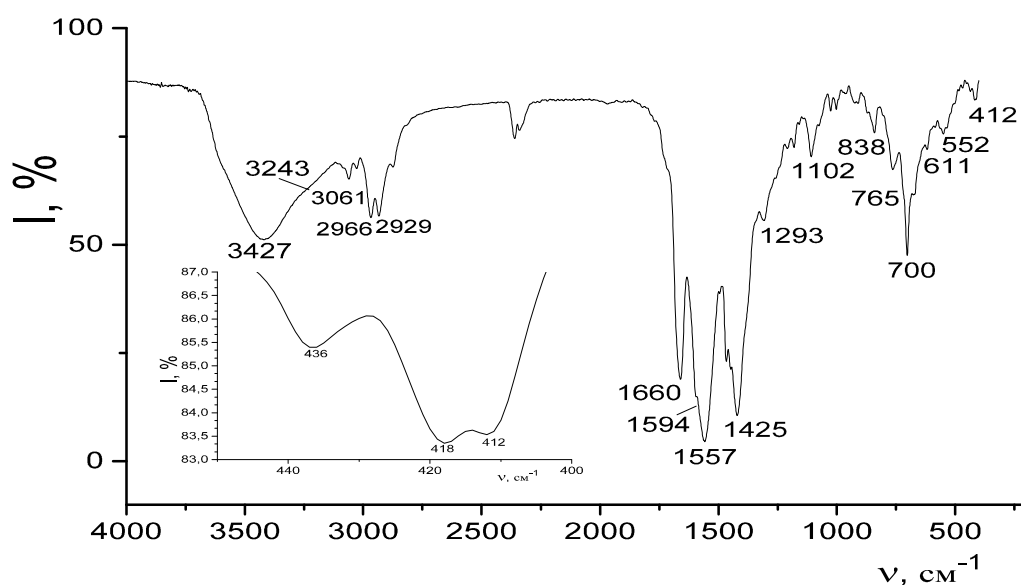


Рисунок 3.1 – ІЧ-спектр комплексу Eu(*mphpd*)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (врізка – ІЧ-спектр в області 400-450  $\text{см}^{-1}$ ).

В ІЧ-спектрах комплексів лантанідів з диметилгептендіоном (рис. 3.2, а, б) смуга, яка відповідає валентному коливанню подвійного зв'язку C=C, майже відсутня, що є наслідком полімерності даних сполук. Утворення олігомерних комплексів  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$  при взаємодії солі металу з dmhpd пов'язано з полімеризацією самого ліганду в процесі його синтезу. Підтвердженням цього факту є зміщення смуг коливань зв'язків  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$  в низькочастотну область відносно відповідних коливань в комплексах  $\text{Ln}(\text{mhpdp})_3$ , що обумовлено впливом сусідніх молекул ліганду в полімерній матриці, а також нерозчинність комплексів Sm(III) та Eu(III) з dmhpd в більшості органічних розчинників, що властиво для зшитих полімерів.

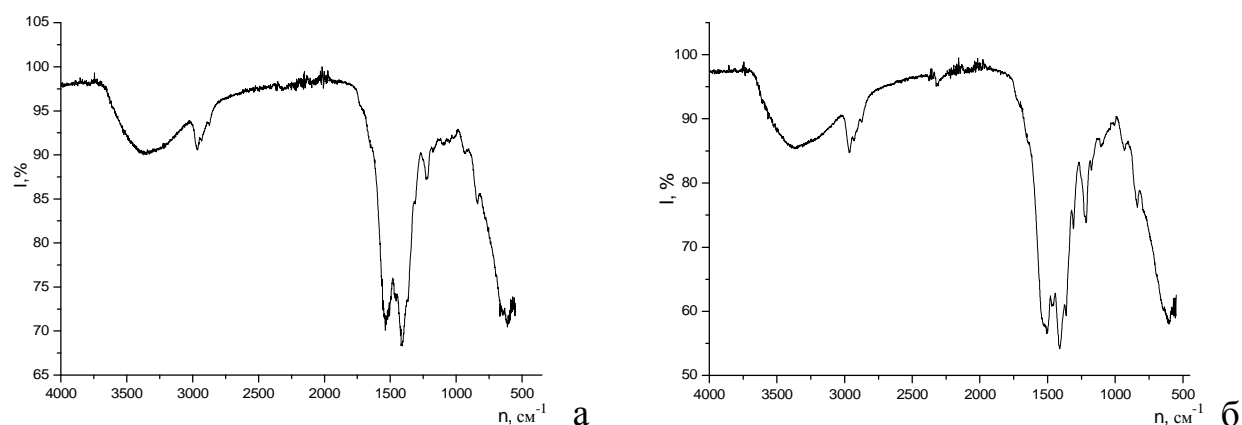


Рисунок 3.2 - ІЧ-спектри комплексів  $[\text{Eu}(\text{dmhpdp})_3]_m$  (а) та  $[\text{Sm}(\text{dmhpdp})_3]_m$ .

Форма смуг та їх положення в ІЧ-спектрах всіх синтезованих комплексів свідчать про бідентатно-циклічну координацію  $\beta$ -дикетонатних лігандів (не залежно від їх природи) з делокалізованою системою  $\pi$ -зв'язків в хелатному кільці.

Для всіх комплексів в області  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  спостерігається широка смуга, яка відповідає валентним коливанням зовнішньосферних молекул води, а для комплексів з метакроїлацетофеноном при  $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  проявляються коливання у вигляді невеликого плеча, які відповідають координованим  $\text{H}_2\text{O}$ .

Методом ДТА визначено гідратний склад синтезованих лантанідних комплексів і одержано дані про їх термічну стабільність (рис.3.3, а, б; табл. 3.2).

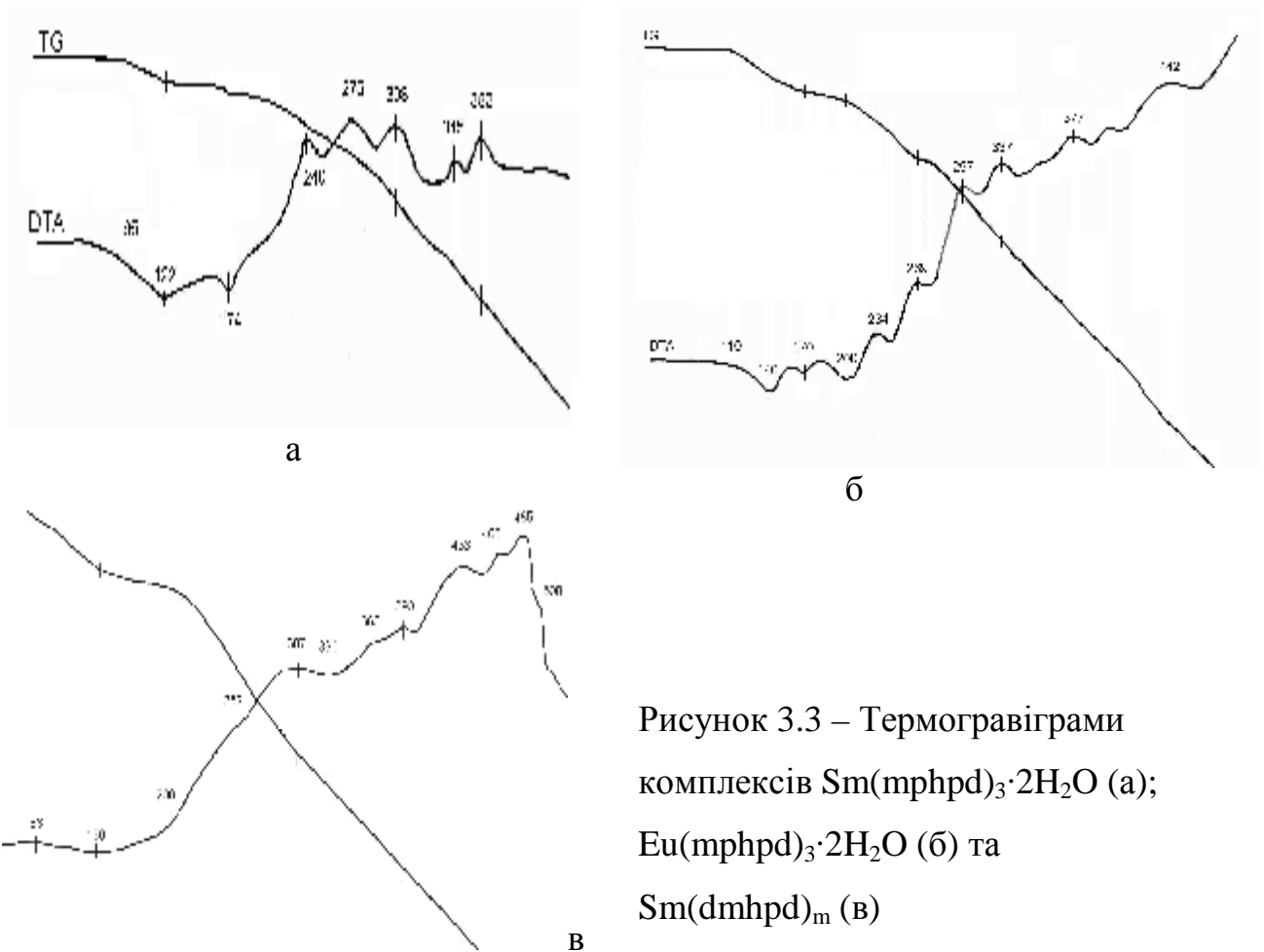


Рисунок 3.3 – Термогравіграми комплексів  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а);  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б) та  $\text{Sm}(\text{dmphpd})_m$  (в)

Слід відзначити, що терморозклад всіх  $\beta$ -дикетонатів проходить однотипово. Дегідратація комплексів самарію та європію з метакроїлацетофеноном відбувається при температурі  $122^\circ\text{C}$  та  $140^\circ\text{C}$  відповідно і супроводжується незначними ендоефектами. При цьому спостерігається втрата маси зразків на 4,6% ( $\text{Dm}_{\text{розн.}}=4,8\%$ ) для  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  та 4,9% для  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  ( $\text{Dm}_{\text{розн.}}=4,9\%$ ), що відповідає відщепленню двох координованих молекул води. Помірні ендоефекти при температурах  $200^\circ\text{C}$  ( $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ ) та  $174^\circ\text{C}$  ( $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ ) обумовлені топленням комплексів (втрата маси при цьому становить 2,3% та 1,7% відповідно за рахунок випаровування залишків координаційної води). Подальше зростання температури супроводжується невеликими екзоефектами ( $234^\circ\text{C}$  для  $\text{Eu}$  та  $240^\circ\text{C}$  для  $\text{Sm}$ ) та незначною втратою маси, що, ймовірно, відповідає полімеризації комплексів. При подальшому підвищенні температури ( $>240^\circ\text{C}$ ) в обох комплексах проходить видалення однієї молекули ліганду ( $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  -  $\text{Dm}_{\text{експ.}}=24,9\%$ ,  $\text{Dm}_{\text{розн.}}=24,8\%$ ;  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  -  $\text{Dm}_{\text{експ.}}=24,4\%$ ,



$\Delta m_{\text{розр.}}=24,8\%$ ), яке супроводжується екзотермічними ефектами при 269 та 275<sup>0</sup>С відповідно. [163].

В інтервалі температур 290 – 450<sup>0</sup>С термодеструкція обох комплексів проходить з виділенням тепла (екзоефекти при 297, 337, 377, 442<sup>0</sup>С для  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ ; 308, 345, 383<sup>0</sup>С для  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ ), та значною втратою маси зразків:  $\Delta m_{\text{експ}} = 52,4\%$  ( $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ ) і  $\Delta m_{\text{експ}} = 53,6\%$  ( $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ ), що обумовлено розкладом органічних фрагментів молекули. Загальна втрата маси в досліджуваному інтервалі температур для обох комплексів складає ~78%.

Таким чином, результати термічного аналізу показали, що до складу внутрішньої координаційної сфери синтезованих комплексів лантанідів з метакроїлацетофеноном входить 2 молекули води і склад комплексів відповідає формулі  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ).

Таблиця 3.2 - Термічна стійкість  $\beta$ -дикетонатів  $\text{Eu}(\text{III})$  та  $\text{Sm}(\text{III})$ .

Сполука	Процес дегідратації			t деструкції, °С		
	t, °С/ термoeфект	Втрата маси $\Delta m$ , %		n( $\text{H}_2\text{O}$ )	$t_{\text{поч.}}$	$t_{\text{кінц.}}$
		Розр.	Знайд.			
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	122/ендо	4,82	4,9	2	174	383
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	140/ендо	4,81	5,1	2	200	414
$\text{Sm}(\text{dmhpd})_m \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130/ендо	6,45	6,49	2	200	485
$\text{Eu}(\text{dmhpd})_m \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	138/ендо	6,43	6,48	2	236	510

Термодеструкція  $\text{Sm}$  та  $\text{Eu}$  вмісних комплексів з  $\text{dmhpd}$  (рис.3.3 в) подібна до терморозкладу комплексів з метакроїлацетофеноном: при  $t^0=130$  та  $138^0\text{C}$  відбувається дегідратація сполук, в області  $200-236^0\text{C}$  починається розклад органічної частини молекули, який завершується при  $\sim 500^0\text{C}$ .

Привертає увагу, що термічний розклад комплексів лантанідів з  $\text{dmhpd}$  відбувається при більш високих температурах, ніж для відповідних  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а термодеструкція  $\beta$ -дикетонаного ліганду при  $t > 360^0\text{C}$  пов'язана зі структурними перебудовами в сполуках і супроводжується більшою

кількістю екзофектів. Це є також підтвердженням висновку про часткову олігомеризацію комплексів Ln(III) з диметилгептендіоном, зробленого на підставі аналізу ІЧ-спектрів. Тому, на наш погляд, доцільно в подальшому формулу комплексів з диметилгептендіоном записувати як Ln(dmhpd)<sub>m</sub>.

### **3.2. Спектральні характеристики та будова комплексів Ln з ненасиченими β- дикетонами**

Електронна спектроскопія поглинання – один з найбільш ефективних методів вивчення хімічної будови комплексних сполук. Виходячи з аналізу положення та інтенсивності смуг поглинання електронних переходів в ЕСП можна визначати геометрію координаційного поліедру, координаційні числа ц.а., встановлювати симетрію найближчого оточення для катіонів. Враховуючи, що при розчиненні склад комплексів може змінюватись за рахунок взаємодії з розчинником чи дисоціації комплексів, було записано електронні спектри поглинання і спектри дифузного відбиття синтезованих β-дикетонатів Sm(III) та Eu(III).

Іони більшості лантанідів в розчинах і кристалах мають характерні спектри поглинання, які складаються з ряду вузьких смуг в діапазоні 200 – 1400 нм. Встановлено, що даний факт пов'язаний з особливістю будови їх оболонки, завдяки екрануванню 4f-оболонки від впливу поля лігандів заповненими зовнішніми 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>-оболонками. Смуги поглинання виникають при переході іона лантаніду під дією кванта світла в один із збуджених станів з основного стану. Положення і число збуджених станів залежить від числа електронів на 4f-підрівні. Число рівнів збільшується до середини кожного напівперіода, що і обумовлює складність спектру поглинання відповідних іонів. Переходи між рівнями 4f-електронів, які відбуваються без зміни головного і азимутального квантових чисел, є забороненими відповідно до правила Лапорта. Проте при входженні іону лантаніду в молекулу комплексу, коли він не є центром симетрії, або, коли внаслідок коливання іона, центр симетрії зникає, виникають дипольні

переходи. Невисока ймовірність таких переходів і обумовлює невисоку інтенсивність смуг поглинання іонів лантанідів.

Для іонів  $Ln^{3+}$ , як було відмічено у розд.1, симетрія координаційного поліедру в основному залежить від іон-дипольної електростатичної взаємодії. Для комплексів лантанідів зменшення сил міжмолекулярного відштовхування відбувається в наступній послідовності координаційних поліедрів: пентагональна біпіраміда – одношапочний октаедр – одношапочна тригональна призма. Різниця між енергіями в цих поліедрах досить незначна і визначається щільністю упаковки. Так, для восьми-координованого комплексу найбільш поширеними поліедрами є квадратна антипризма, додекаедр, двошапковий октаедр, двошапкова тригональна призма. Мінімізація сил міжлігандного відштовхування, обумовлена електростатичною взаємодією метал–ліганд, проявляється в утворенні координаційних поліедрів з максимальним числом трикутних граней, які найбільш повно апроксимують сферу.

Якщо в спектрах поглинання розчинів спостерігаються незначні по величині зміщення максимумів смуг поглинання, то це свідчить про заміщення молекул води в найближчому координаційному оточенні без суттєвої зміни геометрії координаційного поліедру. За умови наявності значних зміщень смуг можна говорити про зміну координаційного числа центрального іона. При цьому утворенню комплексів з меншим координаційним числом ніж в центрального іона відповідає короткохвильове зміщення смуг поглинання, а утворенню комплексів з більшим координаційним числом – довгохвильове зміщення [165]. Зважаючи на значне довгохвильове зміщення смуг поглинання, що відповідають надчутливим переходам, і розщеплення спектральних ліній, можна припустити некубічну симетрію поля лігандів.

При утворенні комплексів лантанідів з  $\beta$ -дикетонатними сполуками під дією кристалічного поля лігандів в електронних спектрах спостерігаються зміни інтенсивності та положень надчутливих смуг  $f-f$ -переходів порівняно з аква-іоном. На рис. 3.4 наведено ЕСП комплексу європію з dmhpd, а в табл. 3.3 положення в спектрах основних смуг поглинання комплексів Eu(III) з  $\beta$ -dik.

Таблиця 3.3 - Енергії переходів (см<sup>-1</sup>) в ЕСП β-дикетонатах Eu(III).

Перехід	Eu <sub>aq</sub> <sup>3+</sup>	Eu(mphpd) <sub>3</sub>	Eu(mphpd) <sub>3</sub> Phen	Eu(dmphpd) <sub>m</sub>
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> H <sub>3</sub>	30863	-	-	-
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>0</sub>	28244	28200	28250	-
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	27670	27313	27298	27450
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> G <sub>4</sub>	26620	26580	26540	26560
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> G <sub>2</sub>	26300	26200	26075	26030
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>5</sub>	25400	25450	25310	25280
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub>	24408	24350	24280	24360
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	21519	21420	21390	21250
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	19025	18920	18850	18890
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub>	17277	17140	17115	17100

В ЕСП β-дикетонантних комплексів європію є набір смуг поглинання у видимій області, які відповідають переходам з основного стану <sup>7</sup>F<sub>0</sub> на мультиплети збуджених рівнів: <sup>5</sup>L<sub>0</sub> (~28200 см<sup>-1</sup>), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (~27300 см<sup>-1</sup>), <sup>5</sup>G<sub>4;-2</sub> (~26580, 26200 см<sup>-1</sup> відповідно), <sup>5</sup>L<sub>5</sub> (25450-25280 см<sup>-1</sup>) та <sup>5</sup>D<sub>j</sub> (j=3 ~24300; j=2 21420-21250; j=1 ~18900 см<sup>-1</sup>).

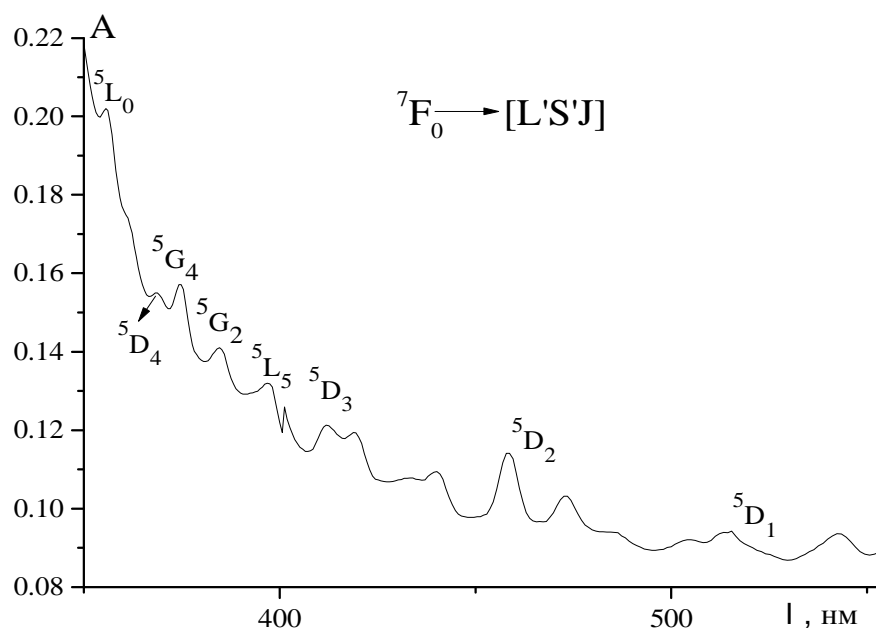


Рисунок 3.4 - ЕСП комплексу Eu(dmphpd)<sub>m</sub> в розчині хлороформу.

В порівнянні з положенням смуг поглинання в спектрі аква-іону  $\text{Eu}_{\text{aq}}^{3+}$ , в спектрах металокомплексів відбувається зсув «надчутливих» переходів ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ) на  $50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  в область низьких частот, що свідчить про ослаблення іонного зв'язку метал-ліганд та певний внесок ковалентної складової у цей зв'язок [166, 168]. Крім того, батохромний зсув смуг поглинання може бути пов'язаний зі зміною симетрії координаційного поліедру та утворенням комплексів з більшим координаційним числом, ніж у неорганічної солі Європію [78, 79].

Аналогічна картина спостерігається і в електронних спектрах поглинання  $\beta$ -дикетонатів самарію (рис.3.5., табл. 3.4).

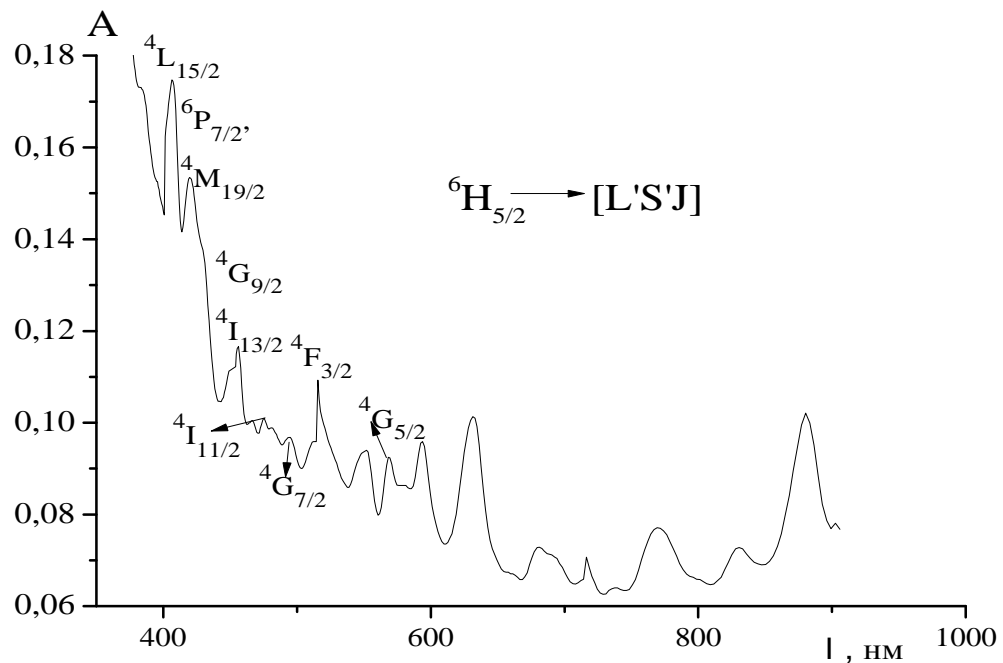


Рисунок 3.5 - ЕСП комплексу  $\text{Sm}(\text{dmhpd})_m$  в розчині хлороформу.

В спектрах поглинання самарійвмісних сполук спостерігається набір смуг, які відповідають  $f-f$ -переходам іону самарія(III) з основного стану  ${}^6\text{H}_{5/2}$  (табл. 3.4). Інтенсивність поглинання цих смуг трохи збільшується, а максимуми поглинання зміщуються в низькочастотну область в порівнянні з акваіоном  $\text{Sm}_{\text{aq}}^{3+}$ , що однозначно вказує на утворення металокомплексів. Але величина довгохвильового зміщення для  $f-f$  переходів в основному не перевищує  $200\text{ cm}^{-1}$ ,

що свідчить про однакове координаційне число іону  $\text{Sm}^{3+}$  в аква- та  $\beta$ -дикетонатних комплексах.

Таблиця 3.4 - Енергії переходів ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ЕСП  $\beta$ -дикетонатах  $\text{Sm}(\text{III})$ .

Перехід	$\text{Sm}_{\text{aq}}^{3+}$	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$	$\Delta_{\text{aq-ком.}}$	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$	$\text{Sm}(\text{dmhpd})_m$
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{9/2}$	29100	28995	105	28750	28860
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$	28250	28115	135	28100	28110
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$	27700	27592	108	27700	27680
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	26750	26740	10	26650	26680
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{15/2}$	25650	25550	100	25640	25190
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	24950	24740	210	24700	24720
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{15/2}$	24570	24340	230	24180	24275
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{6,4}\text{P}_{5/2}$	24050	24040	10	23920	23853
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$	23900	23819	81	23700	23766
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$	22700	22570	130	22445	22720
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	22200	22080	120	22150	22110
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	21600	21550	50	21590	21400
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	21100	20950	150	20920	21140
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	20500	20366	134	20390	20560
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$	20050	20020	30	19950	19820

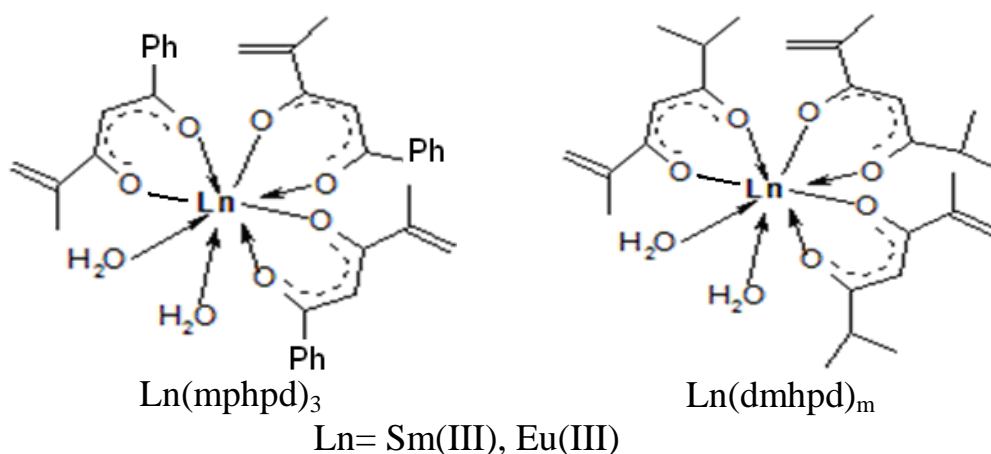
Слід відмітити, що смуги поглинання для коливальних підрівнів  ${}^4\text{G}_{7/2}$  (20020  $\text{cm}^{-1}$ ) та  ${}^4\text{G}_{5/2}$  (17574  $\text{cm}^{-1}$ ) основного терму іону  $\text{Sm}^{3+}$ , які є випромінювальними у разі передачі енергії збудження з триплетного рівня ліганда, в комплексах  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  та  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  мають занадто малу інтенсивність. Тому спектри поглинання цих сполук не приведені.

Порівнюючи положення основних смуг  $f-f$  переходів в комплексах  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$  та  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_3$ , ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$ ) можна відзначити, що в останніх зсув максимумів поглинання значно більший відносно аква-іону. Відомо, що величина довгохвильового зсуву смуг залежить не тільки від природи

утворюваних зв'язків, але і від їх кількості [167]. Найбільше зміщення в спектрі комплексу  $\text{Sm}(\text{dmhpd})_m$  зазнає смуга, відповідна переходу  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{15/2}$  ( $\Delta\nu = 460 \text{ см}^{-1}$ ), а для  $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m$  - смуга переходу  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$  ( $\Delta\nu = 270 \text{ см}^{-1}$ ). Різні величини зміщення максимумів смуг і збільшення сил осциляторів переходів в лантанідних комплексах з  $\text{mphpd}$  та  $\text{dmhpd}$  свідчать про різний характер впливу поля лігандів, яке може бути викликане відмінностями в оточенні іона лантаніду у відповідних сполуках за рахунок олігомерності  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$ .

У спектрі комплексів  $\text{Ln}(\text{III})$  з обома  $\beta$ -дикетонами для «надчутливих» переходів  $\text{Eu}(\text{III})$  ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_j$  ( $j=2; 1$ )) та  $\text{Sm}(\text{III})$  ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ ) спостерігається тільки одна не розщеплена смуга, що свідчить про існування в розчині одного типу сполуки. Зсув максимуму смуги  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  становить  $99 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  та  $269 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m$ , а смуга  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  для обох комплексів зазнає зміщення на  $104 \text{ см}^{-1}$ , що характерно для комплексів з досить високими координаційними числами. У спектрі поглинання обох самарієвих комплексів напівширина смуги НЧП  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$  складає  $220\text{-}270 \text{ см}^{-1}$ , що спостерігається для сполук з низькою симетрією [169].

Проте форма спектрів та спектральне розщеплення ліній для досліджуваних комплексів кожного лантаніду залишається незмінним, що дозволяє зробити висновок про близьке координаційне оточення іонів  $\text{Ln}^{3+}$ , не залежно від  $\beta$ -дикетонантних лігандів. Враховуючи дані ІЧ-спектроскопії та ДТА схематичну будову комплексів лантанідів з  $\beta$ -дикетонами можна зобразити наступним чином:



Зважаючи на високу координаційну ємність лантанідів, одержати координаційно насичені трис-комплекси з  $\beta$ -дикетонами практично неможливо і координаційна ємність металу доповнюється додатково координованими молекулами води. Як відомо, молекули води гасять люмінесценцію. Процеси гасіння люмінесценції мають важливе значення для всього ряду лантанідів. У зв'язку з цим, при пошуку високомолекулярних комплексів для органічних електролюмінесцентних пристроїв необхідно враховувати ці процеси. Доведено, що ОН осцилятори, наприклад в координованих молекулах води, найбільш ефективно гасять люмінесценцію, як в твердому стані так і в розчині. Знайдено, що ступінь гасіння люмінесценції молекулами води обернено пропорційна енергетичному зазору між рівнем, що випромінює, і основним станом, і що кожен осцилятор гасить збуджений стан незалежно. У зв'язку з цим нами було синтезовано змішанолігандні комплекси  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ . Вибір фенантроліну обумовлений його високою донорною здатністю, що буде сприяти перерозподілу електронної густини в молекулі металокомплексу. Всі синтезовані змішанолігандні комплекси було досліджено ІЧ- та електронною спектроскопією, а також термічним аналізом. В ІЧ-спектрах  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  спостерігається той же набір характеристичних смуг, що і для моно-комплексів (табл.3.5). Невеликий зсув основних частот коливання вказує на входження молекули фенантроліну у склад комплексів, але при цьому будова координаційного поліедру кардинально не змінюється.

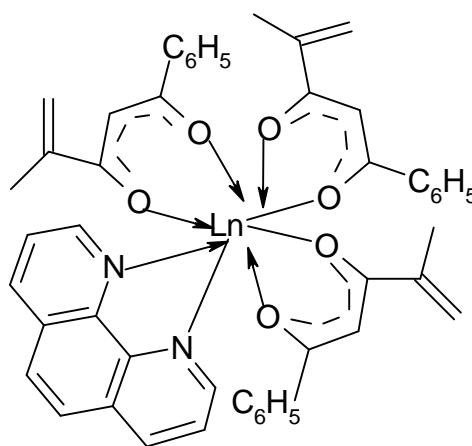
Таблиця 3.5 - Віднесення частот ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрах змішанолігандних комплексів лантанідів.

Сполука	$\nu$ (C-C)	$\nu_s$ (C-O)	$\nu$ (C=C)
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$	1568	1596	1669
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$	1570	1594	1675

Дані ЕСП для  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  наведені в табл. 3.3 та 3.4. Основні смуги відповідних  $f-f$ -переходів іонів  $\text{Sm}(\text{III})$  та  $\text{Eu}(\text{III})$  в ЗЛК зазнають



низькочастотного зсуву ( $\Delta\nu_{\max} \approx 100-130 \text{ см}^{-1}$ ) з невеликим збільшенням інтенсивності поглинання за рахунок збільшення екрануючої дії донорних атомів нітрогену фенантроліну на  $4f$ -електрони іонів лантанідів. Внаслідок цього відбувається незначне аксіальне викривлення координаційного вузла  $f$ -металів при витісненні молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексів та координації молекули Phen до іону  $\text{Ln}^{3+}$  двома гетероатомами нітрогену:



Для розгляду впливу поля лігандів на оточення іонів  $\text{Ln}^{3+}$  були обрані «надчутливі» смуги, які відповідають переходам  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_j$  ( $j=2;1;0$ ) в спектрі комплексів  $\text{Eu(III)}$  та  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$  – для  $\text{Sm(III)}$ . Вибір цих смуг в спектрах сполук  $\text{Ln(III)}$  обумовлений тим, що дані переходи при відсутності магнітного поля є виродженими і, як наслідок, спостерігається тільки одна смуга поглинання. У комплексах ці смуги зазнають зміщення під дією кристалічного поля лігандів, і за його величиною можна судити про відхилення від іонності зв'язку лантанід-ліганд. Для вказаних смуг були розраховані параметри ковалентності зв'язку: нефелоксетичний параметр ( $b$ ), параметр ковалентності ( $b^{1/2}$ ), параметр Sinha ( $d$ ) та сили осцилятора ( $P$ ) (табл.3.6). Зміщення смуг в спектрах лантанідів при переході від однієї сполуки до іншої пов'язано з «нефелоксетичним ефектом» – зміною енергії  $4f$ -орбіталей внаслідок їх розширення при утворенні ковалентних зв'язків між іонами лантаніду та лігандами. Параметр  $b^{1/2}$  характеризує природу зв'язку лантаніду з донорними молекулами ліганду: чим він менший, тим більшим є вклад ковалентності в даний зв'язок. Величину ковалентності зв'язку  $\text{Ln-O}$  також можна оцінити, використовуючи параметр  $d$ . Величина знаку  $d$

вказує на переважаючий характер зв'язку ( $d > 1$  – переважно іонний,  $d < 1$  – значний вклад ковалентності), та дозволяє оцінити міцність іонного зв'язку. Абсолютні значення  $d$  можуть бути використані для порівняння ковалентного внеску у зв'язок Ln-O у ряду подібних комплексів. Чим більшим є вклад ковалентності в зв'язок Ln-O, тим міцнішим є іонний зв'язок. Для характеристики інтенсивності електронних переходів використовують величину сили осцилятора - P.

Таблиця 3.6 - Параметри ковалентності зв'язків Ln-O в  $\beta$ -дикетонатних комплексах Ln(III) (Ln(III)=Sm, Eu)

Комплекс	Перехід	$P_{\text{експ.}} \cdot 10^6$	b	d	$b_{1/2}$
Eu(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	1,64	0,9950	0,500	0,0500
Eu(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	1,70	0,9945	0,550	0,0524
Eu(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>0</sub>	1,92	0,9920	0,800	0,0630
Eu(mphpd) <sub>3</sub> Phen	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	1,85	0,9940	0,603	0,0547
Eu(mphpd) <sub>3</sub> Phen	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	1,97	0,9908	0,929	0,0678
Eu(mphpd) <sub>3</sub> Phen	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>0</sub>	2,05	0,9906	0,949	0,0690
Eu(dmphpd) <sub>m</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	1,30	0,9870	1,310	0,0800
Eu(dmphpd) <sub>m</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	1,42	0,9930	0,700	0,0590
Eu(dmphpd) <sub>m</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>0</sub>	1,47	0,9898	1,030	0,0700
Sm(mphpd) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>3/2</sub>	4,20	0,9916	0,800	0,0630
Sm(mphpd) <sub>3</sub> Phen	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>3/2</sub>	5,10	0,9900	1,010	0,0700
Sm(dmphpd) <sub>m</sub>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>3/2</sub>	3,60	0,9908	0,930	0,0680

Як видно з даних табл. 3.6, для всіх синтезованих комплексів  $\beta < 1$  що може бути зумовлено збільшенням координаційних чисел для цих іонів в комплексах порівняно з акваіоном [170-172]. Найбільші значення  $b$  мають  $\beta$ -дикетонати європію (перехід  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ), яким відповідають і найменші значення  $b^{1/2}$  та  $d$ , що вказує на менший вклад ковалентної складової у зв'язок Eu-O для  $\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3$ , ніж для  $\text{Sm}(\beta\text{-dik})_3$  [173, 174]. Для комплексів європію ковалентний внесок зростає від мономерного комплексу до олігомеру в ряду  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 < \text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen} < \text{Eu}(\text{dmphpd})_3$ . Зрозуміло, що у випадку олігомерів вклад ковалентної складової більший, що обумовлено незначною деформацією координаційного вузла внаслідок проходження процесів олігомеризації, при цьому будова та симетрія комплексів не зазнають великих змін..

Що стосується самарієвих комплексів, то тут має місце інша картина, а саме максимальний вклад ковалентної складової спостерігається для  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ , а за зміною параметрів комплекси можна розмістити у ряд:  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < [\text{Sm}(\text{dmphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_m < \text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ , що знаходить підтвердження в спектрах люмінесценції. Очевидно, що донорна молекула фенатроліну сприяє перерозподілу електронної густини в  $\beta$ -дикетонатному фрагменті, що також викликає певну деформацію координаційного вузла.

Розраховані параметри ковалентності досить добре корелюють, що дозволяє зробити висновок про те, що зі зростанням порядкового номера лантаніду зменшується ступень ковалентності зв'язку лантанід-ліганд ( $b^{1/2}$ ) у відповідності до правила Панета – Фаянса, при цьому по мірі зменшення йонного радіуса у даному ряду зростає міцність іонного зв'язку.

### **3.3. Люмінесцентні характеристики комплексів Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими $\beta$ -дикетонами.**

Як було показано у розд.1, безпосереднє фотозбудження іонів лантанідів малоефективне через слабку їх здатність поглинати світло завдяки низьким коефіцієнтам світлопоглинання власних переходів всередині  $4f$ -оболонки. Цю



В спектрі флуоресценції  $\text{Gd}(\text{mphpd})_3$  (рис. 3.7,а) присутня безструктурна дифузна смуга з максимумами при 452, 468 та 484 нм. Спектр фосфоресценції комплексу  $\text{Gd}(\text{mphpd})_3$  (рис. 3.7,б) являє собою широку смугу з двома максимумами при 502 та 513 нм.

Встановлено, що для метакроїлацетофенонату гадолінія значення енергії синглетного  $S_1$  ( $E_S$ ) та триплетного  $T_1$  ( $E_T$ ) рівня складають  $22120 \text{ см}^{-1}$  та  $19920 \text{ см}^{-1}$  відповідно. Розраховані значення енергії триплетних рівнів ліганду лежать вище випромінювальних рівнів іонів  $\text{Sm}(\text{III})$  ( ${}^4G_{5/2}$ ,  $17850 \text{ см}^{-1}$ ) та  $\text{Eu}(\text{III})$  ( ${}^5D_0$ ,  $17250 \text{ см}^{-1}$ ), а різниця в енергіях складає  $2070 \text{ см}^{-1}$ , та  $2670$  відповідно, що свідчить про можливість внутрішньо-молекулярного переносу енергії збудження з нижчих триплетних рівнів  $\beta$ -дикетонів на випромінюючи рівні іонів лантанідів.

### 3.3.1. Люмінесценція $\beta$ -дикетонатних комплексів $\text{Sm}(\text{III})$ .

На рис. 3.8 наведені спектри збудження (а) та люмінесценції (б) комплексів  $\text{Sm}(\text{III})$  з  $\text{mphpd}$  в твердому стані. В спектрах збудження  $4f$ -люмінесценції  $\beta$ -дикетонату самарію спостерігається широка дифузна смуга в області 300-370 нм (напівширина лінії~120 нм), в якій відбувається збудження як органічного ліганду, так і іону самарію, і ця смуга є суперпозицією смуг емісії  $\text{mphpd}$  та випромінювального рівня лантаніду ( ${}^4G_{5/2}$ ).

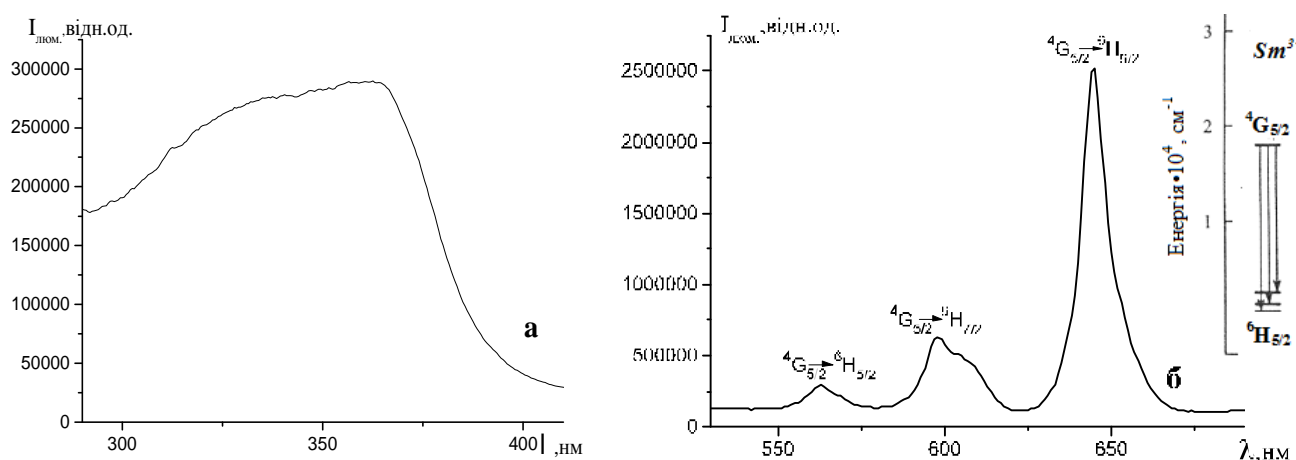


Рисунок 3.8 - Спектри збудження ( $\lambda_{\text{ем}} = 645 \text{ нм}$ ) (а) та  $4f$ -люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж.}} = 357 \text{ нм}$ ) (б) комплексу  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в твердому стані,  $T=298 \text{ К}$ . Врізка: схема енергетичних рівнів іону самарію(III)

В спектрах люмінесценції зразка присутні три смуги, які відповідають електро-дипольним переходам  ${}^4G_{5/2} \text{ @ } {}^6H_{5/2}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 562$  нм),  ${}^4G_{5/2} \text{ @ } {}^6H_{7/2}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 599$  нм) магнітно-дипольному переходу  ${}^4G_{5/2} \text{ @ } {}^6H_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 645$  нм), який є надчутливим.

Спектр люмінесценції комплексу самарію на основі метакроїлацетофенону в хлороформі (рис. 3.9.) аналогічний спектру люмінесценції твердого зразка.

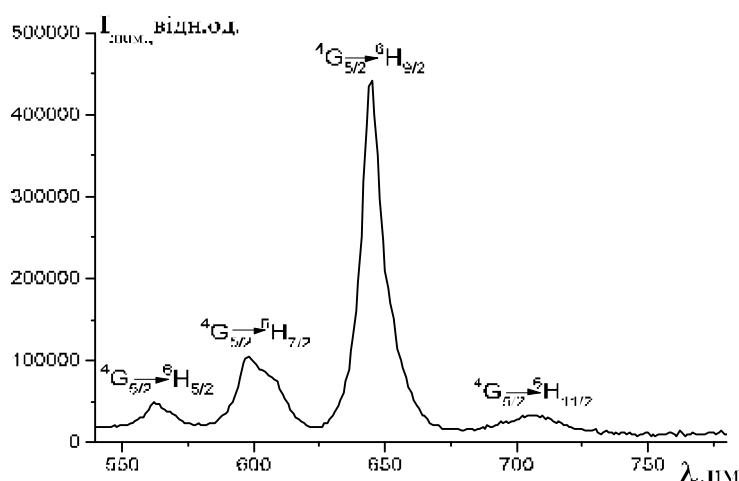


Рисунок 3.9- Спектр люмінесценції комплексу  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в розчині  $\text{CHCl}_3$  ( $\lambda_{\text{збудж.}} = 376$  нм,  $T = 273\text{K}$ ).

В спектрі фотолюмінесценції розчину спостерігаються чотири смуги власної люмінесценції катіону самарія(III), обумовлених переходами зі збудженого рівня  ${}^4G_{5/2}$  на підрівні основного мультиплету  ${}^6H_J$ :  ${}^6H_{5/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=563$  нм),  ${}^6H_{7/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=597$  нм),  ${}^6H_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=644$  нм) та  ${}^6H_{11/2}$  ( $\lambda_{\text{max}}=707$  нм). Положення максимумів випромінювання в розчині майже не змінюються відносно їх положень в СЛ твердого комплексу (табл. 3.7), що є свідченням незмінності координаційного поліедру іона самарію в розчині та твердому стані.

Таблиця 3.7 - Енергії випромінювання (нм)  $\beta$ -дикетонатних комплексів самарію.

Сполука		Перехід			
		${}^4G_{5/2} \text{ @ } {}^6H_{5/2}$	${}^4G_{5/2} \text{ @ } {}^6H_{7/2}$	${}^4G_{5/2} \text{ @ } {}^6H_{9/2}$	${}^4G_{5/2} \text{ @ } {}^6H_{11/2}$
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ТВ	562	598, 604, 607	645	705
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	р	563	597, 603, 608	644	707
$\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \text{Phen}$	ТВ	563, 568	599, 606, 610	647	699, 708

Привертає увагу розщеплення смуги флуоресценції  ${}^4G_{5/2} \textcircled{R} {}^6H_{7/2}$  в розчині на 3 максимуми, крім того, для розчинів спостерігається тенденція зменшення інтенсивності люмінесценції у порівнянні з твердим станом, що, ймовірно, обумовлено впливом молекул розчинника.

На рис. 3.10 наведені спектри збудження (а) та люмінесценції (б) змішанолігандного комплексу  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  в твердому стані. Структура спектрів  $4f$ -люмінесценції ЗЛК іону самарію ідентична спектрам монометального комплексу, проте слід відзначити невеликий – до  $20\text{-}35\text{ см}^{-1}$  батохромний зсув для всіх смуг ЗЛК у порівнянні з  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$ . Перехід  ${}^4G_{5/2} \textcircled{R} {}^6H_{7/2}$  менш інтенсивний, однак також з більш вираженим розщепленням на три компоненти, одна з яких проявляється в більш довгохвильовій області ( $\lambda_{\text{max}}=599\text{ нм}$ ). Подібний набір розщеплень відповідних смуг є, ймовірно, наслідком викривлення симетрії координаційного поліедру іону  $\text{Sm}(\text{III})$  в ЗЛК за рахунок утворення зв'язків іону самарію з донорними атомами фенантроліну.

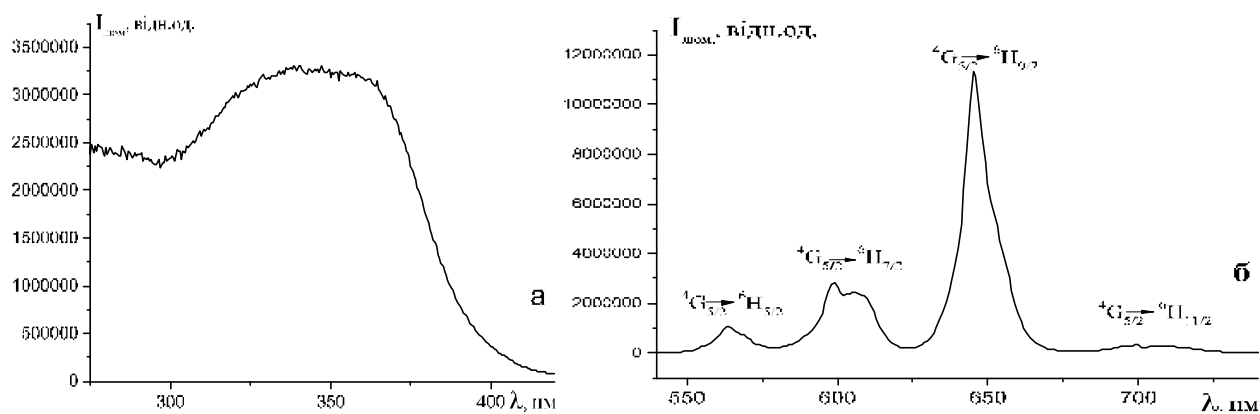


Рисунок 3.10 - Спектри збудження ( $\lambda_{\text{ем}}=645\text{ нм}$ ) (а) та  $4f$ -люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж.}}\ 357\text{ нм}$ ) (б) комплексу  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  в твердому стані,  $T=298\text{K}$ .

Для всіх синтезованих сполук самарію спостерігається помаранчева  $4f$ -люмінесценція, а максимальна інтенсивність характерна для надчутливого магнітно-дипольного переходу  ${}^4G_{5/2} \textcircled{R} {}^6H_{9/2}$ , якому відповідає смуга з максимумом при  $644\text{-}647\text{ нм}$ . Розрахунок квантових виходів  $4f$ -люмінесценції іонів  $\text{Sm}(\text{III})$  проводився з урахуванням інтегральної інтенсивності люмінесценції усіх переходів крім переходу  ${}^4G_{5/2} \textcircled{R} {}^6H_{7/2}$ , вклад якого складає менш 1%. Встановлено,

що для комплексу  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  у розчині  $\phi_{4f} = 0,00021$  при  $\lambda_{\text{збудж.}} = 371$  нм та  $0,00033$  при  $\lambda_{\text{збудж.}} = 420$  нм, для твердого зразка  $\phi_{4f} = 0,0055$ .

Якщо порівняти інтегральну інтенсивність моно-комплексу з комплексом  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  (рис.3.11), то вона вища в 4 рази для ЗЛК.

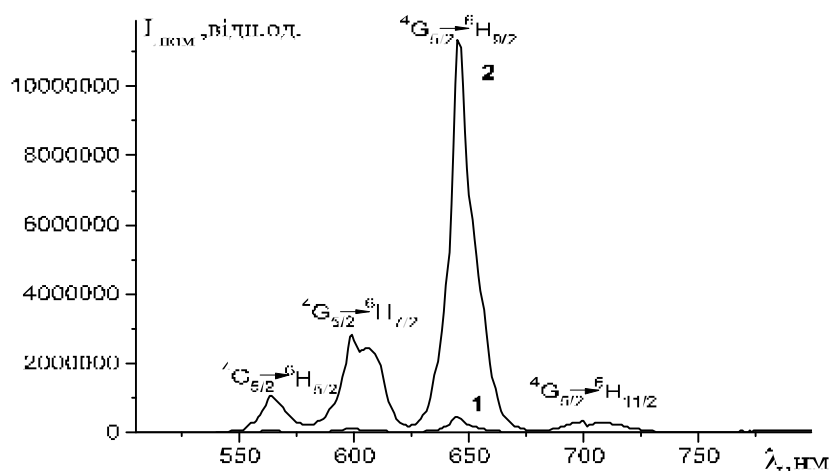


Рисунок 3.11 - Спектри  $4f$ -люмінесценції комплексів  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) та  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  (2) в твердому стані ( $\lambda_{\text{збудж.}} = 357$  нм,  $T = 298^\circ\text{K}$ ).

Пояснити отримані дані можливо двома причинами, одна з яких полягає у тому, що випромінювальні переходи іонів самарію достатньо сильно зазнають впливу височастотних коливань координованих молекул води ( $\nu(\text{O-H}) = 3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ). З іншого боку за рахунок додаткової координації іоном РЗЕ нейтрального фенантролінового ліганду відбувається внутрішньо молекулярне перенесення енергії з  $\text{mphpd}$  на  $\text{Phen}$ , оскільки  $E_T(\text{Phen}) < E_T(\text{mphpd})$ , що призводить до зближення з випромінюючим рівнем самарію  $4G_{5/2}$  та забезпечує ярку емісію лантаніду.

На жаль, нам не вдалося записати спектри даних зразків у замороженому стані для точного визначення максимального числа Штарківських компонент та встановлення симетрії оточення центра люмінесценції в комплексах самарію. Проте очевидно, що чим на більшу кількість ліній розщеплюється смуга, тим нижчою є симетрія даного комплексу. Аналіз розщеплення ліній у спектрах синтезованих комплексів свідчить, що найнижчу симетрію має змішанолігандний комплекс  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ , що обумовлено суттєвим викривленням координаційного поліедру.



### 3.3.2. Люмінесценція $\beta$ -дикетонатних комплексів Eu(III).

Комплексні сполуки європію(III) як в розчинах, так і в твердому стані мають досить яскраву червону люмінесценцію. Спектри люмінесценції катіонів  $\text{Eu}^{3+}$  складаються з ряду вузьких смуг у видимій області спектра, які відповідають переходам з двох збуджених рівнів  ${}^6\text{D}_0$  та  ${}^5\text{D}_1$  на  ${}^7\text{F}_{0-6}$  рівні основного мультиплету. Як правило, інтенсивність смуг переходів з  ${}^5\text{D}_1$  рівня значно слабше, ніж інтенсивність смуг, обумовлених переходами з рівня  ${}^6\text{D}_0$ , оскільки відбувається швидка безвипромінююча дезактивація енергії з  ${}^5\text{D}_1$ - до  ${}^6\text{D}_0$ -рівня і при цьому значно зменшується заселеність  ${}^5\text{D}_1$ -рівня. Тому, як правило, при вивченні люмінесценції сполук європію(III) розглядаються інтенсивні смуги переходу  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\lambda_{\text{max}}=590$  нм) та  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\lambda_{\text{max}}=612$  нм).

На рис. 3.12 наведені спектри збудження (а) та люмінесценції (б) комплексу європію з метакроїлацетофеноном в твердому стані.

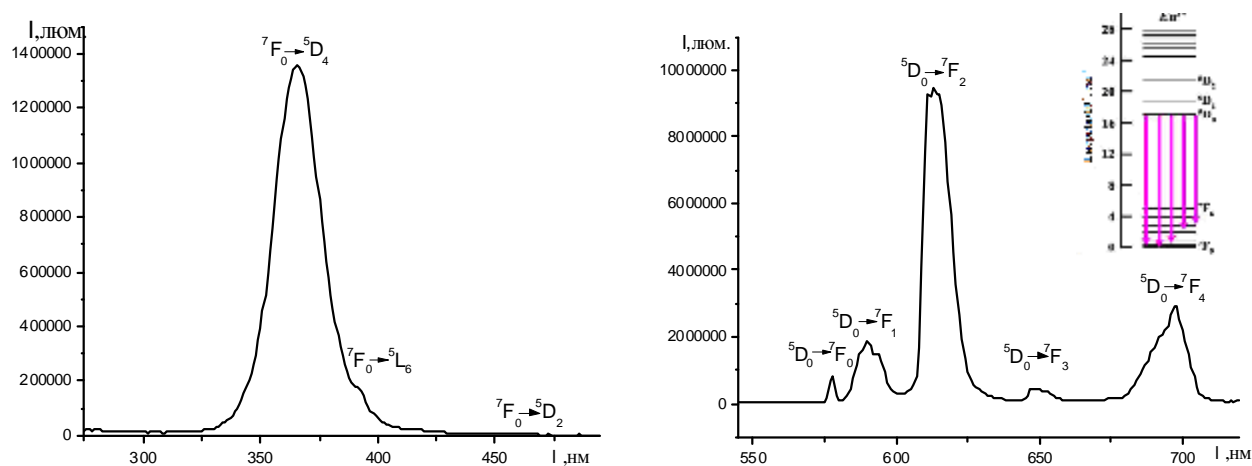


Рисунок 3.12 - Спектри збудження ( $I_{\text{ем}}=615$  нм) (а) та  $4f$ -люмінесценції ( $I_{\text{збудж.}}=362$  нм) комплексу  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  в твердому стані,  $T=298^\circ\text{K}$ .

Спектри збудження  $4f$ -люмінесценції комплексів європію, як і у випадку самарієвих комплексів, містять широку смугу (напівширина лінії  $\sim 80$  нм) в УФ - області (350-400 нм), проте, на відміну від самарієвих сполук, ця смуга є синглетною з максимумами, що відповідають електронним переходам ліганду та

слабким плечем при 393 нм, що відповідає переходу  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  іону  $\text{Eu}(\text{III})$ . В спектрах люмінесценції комплексу спостерігається набір смуг поглинання, характерних для іону  $\text{Eu}^{3+}$ , які обумовлені переходами зі збудженого рівня  ${}^5D_0$  на мультиплети основного підрівня  ${}^7F_J$  ( $J=0-4$ ). Найбільшу інтенсивність має смуга з максимумом при 613 нм, що відповідає електро-дипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Смуги значно меншої інтенсивності відповідають  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (577 нм) переходу, магнітно - дипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (590-593 нм) та електро - дипольним переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (649 нм),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , (697 нм, плече при 692 нм).

Структура спектру люмінесценції досліджуваного комплексу в розчині хлороформу (рис. 3.13, спектр 1) аналогічна до СЛ твердого зразку (рис. 3.13 спектр 2), що є свідченням збереження будови комплексу при розчиненні.

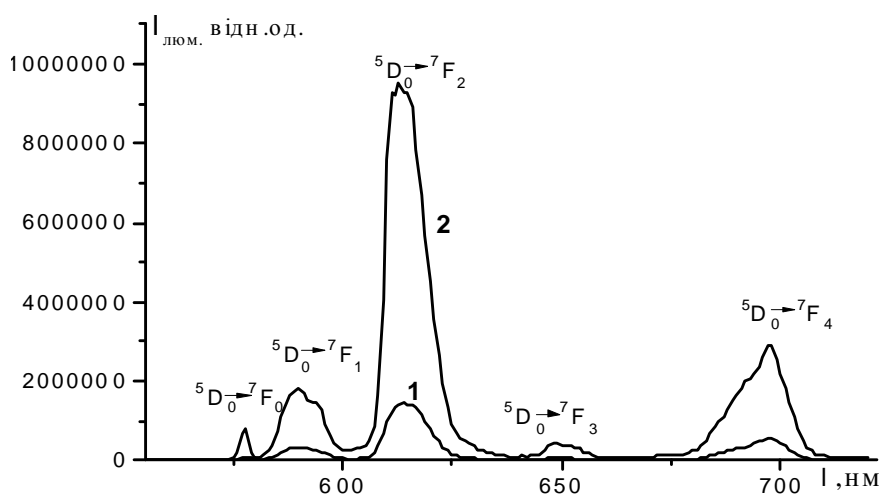


Рисунок 3.13 - Спектри люмінесценції комплексу  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  в розчині хлороформу (1) ( $I_{\text{збудж.}}=364$  нм,  $T=298^\circ\text{K}$ ) та в твердому стані (2), ( $I_{\text{збудж.}}=362$  нм,  $T=298^\circ\text{K}$ )

Як видно з рис. 3.13, інтенсивність люмінесценції розчинів  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  є значно меншою (майже у 5 разів), ніж для твердих зразків, що пов'язано гасінням люмінесценції молекулами розчинника.

Висока інтенсивність ліній, зумовлених електродипольним переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , порівняно з низькою інтенсивністю магнітно-дипольного переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , дозволяє припустити нецентросиметричний характер оточення комплексоутворювача для досліджених сполук. Відносна інтенсивність  $f-f$  переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  майже на порядок менше інтенсивності  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -переходу, що характерно для всіх  $\beta$ -дикетонатів  $\text{Eu}(\text{III})$ . Це вказує на схожість ближнього

оточення іона  $\text{Eu}^{3+}$  в трис-комплексі  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  та в класичних  $\beta$ -дикетонатах насиченого ряду.

Спектр збудження та люмінесценції змішанолігандного комплексу європію з  $\text{mphpd}$  та фенатроліном (рис. 3.14, а, б відповідно) значно відрізняються за характером розщеплення і розподілу інтенсивностей смуг від спектрів люмінесценції моно-комплексу.

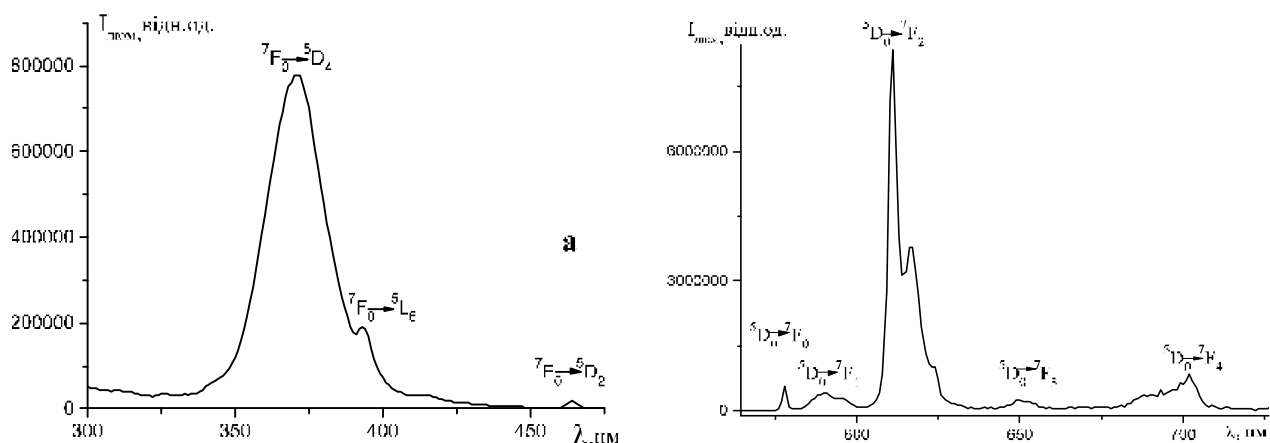


Рисунок 3.14 - Спектри збудження ( $I_{\text{ем.}}=611$  нм) (а) та 4f-люмінесценції ( $I_{\text{збудж.}}=364$  нм) комплексу  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  в твердому стані,  $T=298$  К.

На відміну від моно-комплексу, в ЗЛК інтенсивність синглетної смуги переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  ( $\lambda_{\text{max}}=578$  нм) близька до інтенсивності  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -переходу ( $\lambda_{\text{max}}=590$  нм). Перехід  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  проявляється у вигляді триплетної смуги з максимумами при 611, 617 та 624 нм, інтенсивність яких різна - останній максимум спостерігається у вигляді плеча. Менш інтенсивні смуги переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  уширені порівняно з  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  та мають дифузний характер (691-697 нм). При цьому напівширина лінії  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  для  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  є досить високою – 15 нм, в той час як  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  для вона складає 11 нм. Все вище перераховане може свідчити про досить високу симетрію синтезованого ЗЛК.

Спектр люмінесценції зразка  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  у розчині хлороформу (рис. 3.15, 1) подібний до СЛ твердого комплексу (2), але, як і для моно-комплексу, інтенсивність люмінесценції розчину значно низша.

На відміну від ЗЛК самарію(III), для комплексу європія з фенантроліном  $I_{\text{люм.}}$  зменшується ~ в 1,5 рази (рис. 3.16)

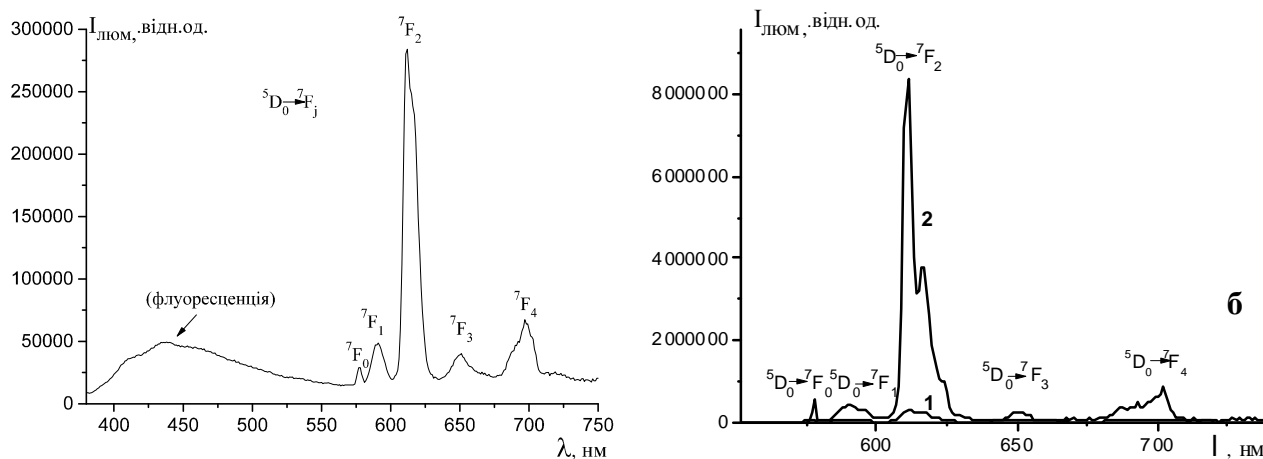


Рисунок 3.15 – Спектри люмінесценції комплексу  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  в розчині хлороформу (а,  $I_{\text{збудж.}} = 370 \text{ нм}$ ) та для порівняння  $I_{\text{люм.}}$  в розчині (б. спектр1) та в твердому стані (б. спектр 2),  $I_{\text{збудж.}} = 364 \text{ нм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ .

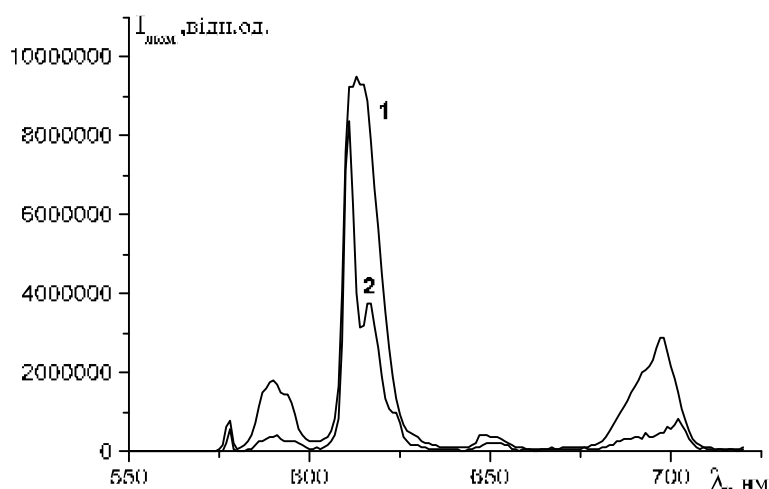


Рисунок 3.16 – Порівняння спектрів люмінесценції комплексів  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  (1), та  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$  (2)

Такий досить несподіваний факт може бути обумовлений як зменшенням числа молекул координованих лігандів (1 молекула Phen замінює 2 молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ), так і природою зв'язку метал-ліганд [79]. Зменшення ковалентності зв'язку іону  $\text{Eu}^{3+}$  з донорними атомами лігандів (табл. 3.6), ймовірно, перешкоджає передачі енергії від триплетного рівня  $\beta$ -дикетонатного ліганду на іон лантаніда, тим самим відбувається екранування випромінюючих центрів Європію, що призводить до зниження інтенсивності люмінесценції.

Узагальнюючи результати досліджень металокомплексів Європію на основі  $\text{mphpd}$ , можна дійти наступних висновків. ЕСП та спектри люмінесценції

$\beta$ -дикетонатів європія у всіх зразках схожі один з одним, що відображає подібну будову координаційних поліедрів цих комплексних сполук. Як видно з табл. 3.8, у всіх зразках спостерігається рівна кількість як магнітно- і електро-дипольних, так і заборонених переходів. Для всіх дикетонатних комплексів встановлено, що смуга  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  переходу, який є не виродженим та не може бути розщепленим в будь-якому лігандному полі, представлена синглетом, що свідчить про наявність одного типу випромінюючого центру. Найбільшою інтенсивністю характеризується надчутливий електродипольний перехід  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (відповідальний за червону люмінесценцію комплексів), що свідчить про асиметрію найближчого координаційного оточення іона-комплексоутворювача. Невеликі розбіжності положень максимумів смуг випромінювання в розчинах та твердому стані як для моно-, так і для змішанолігандних комплексів можуть бути викликані впливом молекул розчинника, які збільшують сольватну оболонку комплексу без зміни координаційного вузла.

Криві затухання 4f-люмінесценції для всіх досліджуваних комплексів Eu(III) мають моноекспоненційний характер (рис. 3.17), що також є підтвердженням існування в комплексах європія одного випромінюючого центру. Значення часів життя люмінесценції ( $\tau_{\text{exp}}$ ) наведені у табл. 3.8.

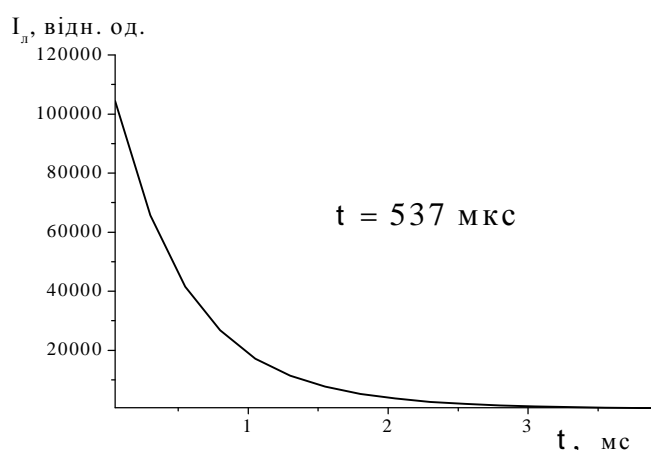


Рисунок 3.17 - Крива затухання люмінесценції  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$

З метою оцінки впливу ефективності внутрішньомолекулярного переносу енергії з лігандів на іон  $\text{Eu}^{3+}$ , цікавим є порівняти часи життя і квантові виходи люмінесценції для моно- і змішанолігандних комплексів. З даних табл. 3.8 видно, що у випадку комплексу з фенатроліном спостерігається значне збільшення часу

затухання  $4f$ -люмінесценції ( $\tau_{Eu(mphpd)_3Phen} > \tau_{Eu(mphpd)_3}$  в 1,7 рази), приблизно також збільшується і відносний квантовий вихід люмінесценції ( $j_{Eu(mphpd)_3Phen} > j_{Eu(mphpd)_3}$  в 1,9 рази), що обумовлено переносом енергії при збудженні з триплетних рівнів всіх 4-х лігандів в ЗЛК (а не тільки з 3-х молекул  $\beta$ -дикетону у випадку монометального комплексу) на резонансний рівень  $^5D_n$  іону  $Eu^{3+}$  (наявність широкої дифузної смуги флуоресценції лігандів в області 420-480нм, рис. 3.14, а), що, в свою чергу, сприяє меншому впливу зворотнього перенесення енергії з металу на ліганди. Виходячи з отриманих нами даних стосовно  $T_1$  для  $mphpd$  ( $19920 \text{ см}^{-1}$ ) та літературних даних стосовно  $T_1$  для  $Phen$  ( $21480 \text{ см}^{-1}$ ) [86,99] можна бачити, що різниця в енергіях  $T_1$ -рівня лігандів і випромінювального рівню іону  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0$ ,  $17250 \text{ см}^{-1}$ ) ( $\Delta E_{Tmphpd} = 2670 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta E_{TPhen} = 4230 \text{ см}^{-1}$ ) сприяє залученню  $\pi$ - $\pi$ -переходів  $Phen$  до обмінних процесів, здатних підсилювати антенний ефект в ЗЛК. Тобто, у зв'язку з розширенням зони триплетного стану органічної частини молекули в комплексі  $Eu(mphpd)_3Phen$  посилюються люмінесцентні властивості іону лантаніду.

Таблиця 3.8 - Характеристика випромінювання з  $^5D_0$ -рівня  $\beta$ -дикетонантних сполук європію(III).

Сполука	$\lambda_{max}$ при 298 К, нм					$\tau_{exp}$ , мкс,	$\Phi_{Ln}$ , %	$\Phi_{ET}$ , %	$\Phi_{4f}$
	$^7F_0$	$^7F_1$	$^7F_2$	$^7F_3$	$^7F_4$				
$Eu(mphpd)_3$ (т)	578	590; 594	611; 613 615	648 652	689; 692 695; 697	537	25	72	0,031
$Eu(mphpd)_3$ (р)	577	589; 593	614; 616	649	691; 697				0,019
$Eu(mphpd)_3Phen$ (т)	578	590; 596	611; 616 624	649 652 655	687; 691 693; 697 699; 702	901	85	15	0,059
$Eu(mphpd)_3Phen$ (р)	577	589; 591	612; 615 617	651 646 644	688; 690 692; 697 690; 702 750				0,011

Розраховані значення внутрішнього квантового виходу іону європію ( $\Phi_{Ln}$ ) в комплексах  $Eu(mphpd)_3$  та  $Eu(mphpd)_3Phen$  (25 та 75% відповідно) та

ефективності переносу енергії на іон  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\Phi_{\text{ET}}$ ) (72 та 15% відповідно) є додатковим підтвердженням зменшення безвипромінювальних втрат енергії при змішанолігандному комплексоутворенні.

Як згадувалось раніше, метод ЕСП не дозволяє однозначно встановити будову координаційного поліедру та тип симетрії. Проте, тип симетрії для комплексів європію можна оцінити без визначення параметрів кристалічного поля, а за експериментальними даними щодо величин Штарківського розщеплення спектральних ліній, обмежившись порівнянням експериментальної кількості компонент розщеплення рівнів з певним значенням кутового моменту  $J$  з їх теоретично можливою кількістю. Це можливо лише шляхом аналізу спектрів люмінесценції заморожених розчинів, бо в них спостерігається надтонка структура. На жаль, з незалежних від нас причин, не вдалося записати СЛ для всіх сполук при 77К, тому однозначно встановити симетрію та будову найближчого координаційного оточення іону  $\text{Eu}^{3+}$  в мономерних комплексах не можна, але співставляючи сукупність всіх результатів, та порівнюючи їх з літературними джерелами, для металокомплексів можна припустити симетрію  $\text{C}_{4v}$ , що відповідає координаційному поліедру – квадратна антипризма.

### 3.4. Висновки до розділу 3.

Синтезовано моно- та змішанолігандні комплекси європію (III) і самарію (III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами (mphpd та dmphpd), які були досліджені з використанням фізико-хімічних методів аналізу, що дозволило встановити склад, спосіб координації, припустити тип симетрії та будову координаційного поліедру, визначити параметри зв'язку, дослідити молекулярну люмінесценцію усіх синтезованих мономерних комплексів.

Результати хімічного та термічного аналізу показали, що склад комплексів відповідає формулі  $\text{LnL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}$ ). Форма та положення смуг в ІЧ-спектрах синтезованих металокомплексів свідчать про бідентатно-циклічну

координацію  $\beta$ -дикетонатних лігандів з делокалізованою системою  $\pi$ -зв'язків в хелатному кільці.

Форма електронних спектрів поглинання та спектральне розщеплення ліній для всіх досліджуваних комплексів залишається схожим, що свідчить про схоже координаційне оточення іонів  $\text{Ln}^{3+}$  не залежно від металу Sm чи Eu та  $\beta$ -дикетонатного ліганду: mphpd; dmhpd. Враховуючи розщеплення ліній в електронних спектрах та в спектрах люмінесценції комплексам на основі диметилгептендіону властива нижча симетрія, ніж комплексам на основі метакроїлацетофенону, а саме  $C_{4v}$  та  $C_4$  відповідно, координаційний поліедр – квадратна антипризма. Такі результати підтверджують і розраховані на основі електронних спектрів параметри ковалентності, які зростають від комплексів з mphpd до dmhpd, що обумовлено незначною деформацією координаційного вузла внаслідок проходження процесів олігомеризації. При цьому комплексам  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$  властивий більш ковалентний характер зв'язку ніж комплексам  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ .

На основі спектрів люмінесценції гадолінієвих комплексів було розраховано енергії триплетних рівнів  $\beta$ -дикетонатів та показано, що  $T_{b-dik}$  лежать вище випромінювальних рівнів іонів лантанідів, що підтверджує можливість внутрішньомолекулярного переносу енергії збудження з нижчих триплетних рівнів  $\beta$ -дикетонів на випромінюючи рівні іонів лантанідів. Результати дослідження люмінесценції свідчать про те, що інтенсивність люмінесценції сполук європію (III) є вищою ніж для сполук самарію у зв'язку з різною електронною будовою металу. Комплекси  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$  мають більшу інтегральну інтенсивність люмінесценції, ніж комплекси  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$ , що обумовлено олігомерністю диметилгептендіону, та неоднорідністю розподілу металу в цих комплексах.



## РОЗДІЛ 4

### МЕТАЛОПОЛІМЕРИ ТА НАНОЧАСТИНКИ НА ОСНОВІ $\beta$ - ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ

Металополімерні комплекси Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами синтезовано методом радикальної полімеризації за методикою, наведеною в розділі 2.2.

#### 4.1. Дослідження процесів радикальної полімеризації комплексів Sm(III) та Eu(III).

Процес радикальної полімеризації синтезованих комплексів можна зобразити схемою, наведеною у розділі 2.2, рис.2.1.

Враховуючи перерозподіл електронної густини з  $\beta$ -дикетонатного ліганда на атом металу при комплексоутворенні, у зв'язку з чим може змінюватись електронна густина подвійного зв'язку молекул ліганда, активність мономерних комплексів в реакціях полімеризації знижується в порівнянні з полімеризацією ліганду. Тому, з метою підвищення активності комплексів при їх полімеризації, потрібно компенсувати перерозподіл зарядів у  $\beta$ -дикетонах. Нами було припущено, що використання донорних розчинників (наприклад, диметилформаміду) може частково відновити розподіл електронної густини на  $\beta$ -dik, а значить і підвищити активність мономерних комплексів в реакціях полімеризації. Використання ДМФА в якості розчинника дозволило не тільки провести полімеризацію комплексів, які неактивні в слабодонорних розчинниках, а й досягти досить високих швидкостей полімеризації. Зважаючи на високу молекулярну масу лантанідних комплексів, що обумовлює їх обмежену розчинність у ДМФА, кінетику полімеризації досліджували при концентрації  $\beta$ -дикетонатів синтезованих лантанідів = 0,3М. Кінетичні криві

полімеризації (рис.4.1) комплексів самарію та європію мають експоненціальний характер, властивий кінетичній залежності реакції другого порядку.

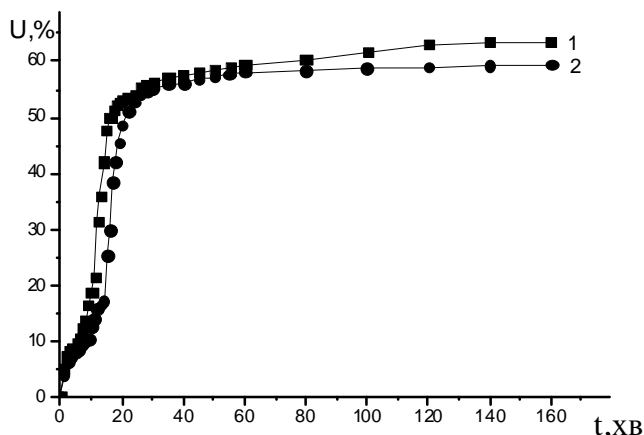


Рисунок 4.1 - Кінетичні криві полімеризації комплексів  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  (1) та  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  (2) в розчині ДМФА  $C=0,03\text{M}$ ,  $t^0=80^\circ\text{C}$ , ініціатор - АІБН.

Як видно з рис.4.1, загальний вигляд кривих полімеризації обох комплексів, а відповідно і її швидкість, практично не відрізняється, що обумовлено однаковою електронною будовою зовнішнього енергетичного рівня іонів європію та самарію.

На основі кінетичних кривих були розраховані кінетичні параметри цього процесу: швидкість полімеризації ( $V_p$ ), зредукована (приведена до певної концентрації мономеру) швидкість полімеризації ( $V_{зр.}$ ) і сумарна константа гомополімеризації ( $K_S$ ) (табл.4.1).

Таблиця 4.1 - Кінетичні параметри реакцій полімеризації комплексів  $\text{Sm}(\text{III})$  та  $\text{Eu}(\text{III})$  з метакроїлацетофеноном.

Кінетичні параметри	$\text{Eu}(\text{mphpd})_3$	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$
$V_p \cdot 10^4$ , моль/(дм <sup>3</sup> ·с)	2,72	1,34
$V_{зр.} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	54,3	26,8
$K_S \cdot 10^3$ , дм <sup>3/2</sup> /(моль <sup>1/2</sup> ·с)	77,7	38,16

Як видно з табл.4.1., мономерні комплекси полімеризуються з досить високою швидкістю, причому значення  $V_p$  за порядком величини корелює зі швидкостями реакції полімеризації метакроїлацетонатів перехідних металів, наведеними у літературі [126]. Проте, константа швидкості полімеризації дещо

завищена відносно аналогічних комплексів 3d-металів. Ймовірно зростання  $K_S$  обумовлено високою стійкістю полімерних комплексів лантанідів порівняно з металополімерами 3d-металів. Слід відзначити, що для  $\text{Sm}(\text{mphpd})_3$  кінетичні параметри нижче, ніж для  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ , що вказує на зменшення здатності до полімеризації комплексів самарію.

## 4.2. Спектрально-люмінесцентні властивості металополімерів.

### 4.2.1. Дослідження металополімерів методами ІЧ- та ЕСП спектроскопії.

Положення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих полімерних комплексах (рис.4.2, табл. 4.2) близькі між собою та з положенням аналогічних смуг в спектрах мономерних  $\beta$ -дикетонатів (розд.3, табл.3.1).

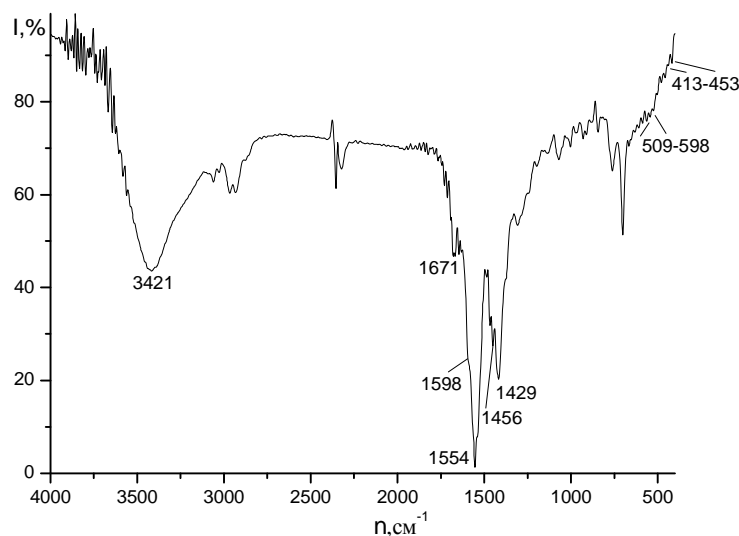


Рисунок 4.2 – ІЧ-спектри полімерного комплексу  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ .

Але в спектрах металополімерів у порівнянні з  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$  смуги валентних коливань (C-O) та (C-C) дещо зміщені в область довгих частот, що дозволяє припустити ослаблення зв'язку метал-ліганд для полімеру порівняно з мономерним комплексом. При цьому, якщо у випадку мономерних комплексів смуги  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$  у деяких випадках були розщеплені на 3 компоненти, то для полімерів вони спостерігаються як одна нерозділена смуга при  $1554 \text{ cm}^{-1}$  та  $1598$  (або  $1594$ )  $\text{cm}^{-1}$  відповідно. Крім того, смуга  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  для

$[Ln(mphpd)_3]_n$  при  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  має невелике плече. Такий вигляд та положення смуг в ІЧ-спектрах свідчить про наявність спряжених зв'язків у молекулі ліганду. Відсутність в ІЧ-спектрах інтенсивних смуг коливання  $\nu(C=C)$  алкенових замісників свідчить про полімерність сполук.

Таблиця 4.2 - Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах полімерних комплексів  $Ln(III)$  ( $Ln=Sm, Eu$ ) з метакроїлацетофеноном ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Комплекс	$\nu(M-O)$ + $d_{\text{хел.кільця}}$	$\nu_{\text{ас}}(C\equiv C)$	$\nu_s(C\equiv O)$	$\nu_s(CC)$	$\nu_{\text{ас}}(C\equiv O)$
$[Sm(mphpd)_3]_n$	413;425;453; 557; 598;619	1554	1598 <sub>пл.,розщ</sub>	1671 <sub>сл.,пл.</sub>	1429; 1456 <sub>пл.</sub>
$[Eu(mphpd)_3]_n$	405;418;459; 522;543;612	1554	1601 <sub>пл.,розщ</sub>	1674 <sub>сл.,пл.</sub>	1422, 1450 <sub>пл.</sub>

Смути валентних коливань зв'язку М-О в комплексах  $[Ln(mphpd)_3]_n$  зазнають низькочастотного зміщення, що також вказує на ослаблення цього зв'язку при полімеризації. Як відомо, частота  $\nu(M-O)$  залежить від констант стійкості комплексів: чим вища константа стійкості, тим вище значення частоти цього коливання. Виходячи з цього можна говорити про меншу стійкість металополімерів ніж мономерних хелатів, що може бути пов'язано з незначною деформацією координаційного вузла при полімеризації.

Термограми металополімерів в цілому аналогічні до термограм мономерних комплексів. На рис. 4.3 в якості прикладу наведено термогравіграму полімерного комплексу європія з  $mphpd$ .

Значний ендоефект при  $152^\circ\text{C}$ , ймовірно свідчить про відщеплення води, яка залишилась в пустотах полімерної матриці при полімеризації мономеру. Подальше нагрівання сполуки супроводжується доволі значним екзоэффектом при  $371^\circ\text{C}$  та суттєвою втратою маси ( $Dm \gg 30 \%$ ), що пов'язано з частковим руйнуванням металополімеру. При більших температурах полімерний комплекс остаточно руйнується. Результати термогравіметрії свідчать про відносну

стійкість полімеру при високих температурах та відсутність руйнування полімерної структури при температурах до 300<sup>0</sup>С.

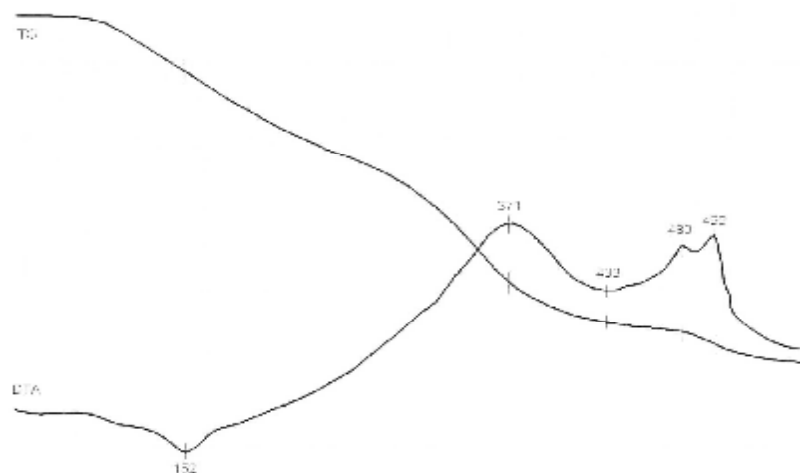


Рисунок 4.3 – Термогравіграма полімерного комплексу [Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>.

Електронні спектри поглинання металоолімерних комплексів самарію та європію з β-дикетонами відповідають певному іону лантаніду та мають набір переходів з основного стану <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> для Sm<sup>3+</sup> та <sup>7</sup>F<sub>0</sub> для Eu<sup>3+</sup>.

В ЕСП металоолімерних комплексів європію з mphpd (табл. 4.3). спостерігається незначний зсув смуг «надчутливих» переходів (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>®<sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>®<sup>5</sup>D<sub>1</sub>) в область низьких частот порівняно зі спектрами мономерних комплексів, що є свідченням ослаблення зв'язку металу з донорними атомами β-дикетонів у полімері.

Таблиця 4.3 Енергії переходів (см<sup>-1</sup>) в ЕСП комплексів європію з mphpd.

Перехід	Eu(mphpd) <sub>3</sub>	[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	D
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® L	31200	31150	50
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® E	25290	25220	70
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	21250	21230	20
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> ® <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	18975 <sup>1</sup>	18890	85

При цьому, положення максимумів *f-f* переходів для [Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> залишається майже незмінним, що свідчить про близьке координаційне оточення центрального іону як в мономерному, так і в полімерному комплексах.

Очевидно, що полімеризація не призводить до суттєвої зміни геометрії координаційного поліедру, а в металополімері відбувається лише незначне ослаблення зв'язку метал-кисень можливо за рахунок викривлення координаційної сфери внаслідок утворення жорсткого полімерного каркасу або перерозподілу електронної густини ліганду в наслідок полімеризації.

В ЕСП металополімеру самарію з mphpd (табл. 4.4) основні смуги поглинання в порівнянні з моно-комплексом зміщені в низькочастотну область спектра, але, оскільки саме зміщення незначне, то можна говорити про незмінність КЧ одержаних металокомплексу та металополімеру.

Таблиця 4.4 – Енергії переходів ( $\text{cm}^{-1}$ ) в електронних спектрах сполук самарію.

Перехід	$\text{Sm}(\text{mphpd})_3$	$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$	D	$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$	28250	28230	20	28250
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{3/2}$	27700	27650	50	28680
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	26750	26670	80	26700
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{15/2}$	25650	25600	50	25600
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	24950	24940	10	24900
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$	9200	9191	9	9180
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$	8000	8040	40	8000

Аналогічний зсув основних максимумів поглинання спостігається і в ЕСП змішанолігандного полімеру  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$  відносно полімерного комплексу  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ , що також обумовлено послабленням іонного зв'язку Sm-O в ЗЛК за рахунок введення слабодонорних молекул фенантроліну.

Загальний вигляд спектрів дифузного відбиття полі- $\beta$ -дикетонату самарію (рис. 4.4) порівняно зі спектрами мономеру майже не змінюється, що є наслідком відсутності суттєвих структурних змін найближчого оточення іона лантаніда при переході від мономерного до полімерного комплексу.

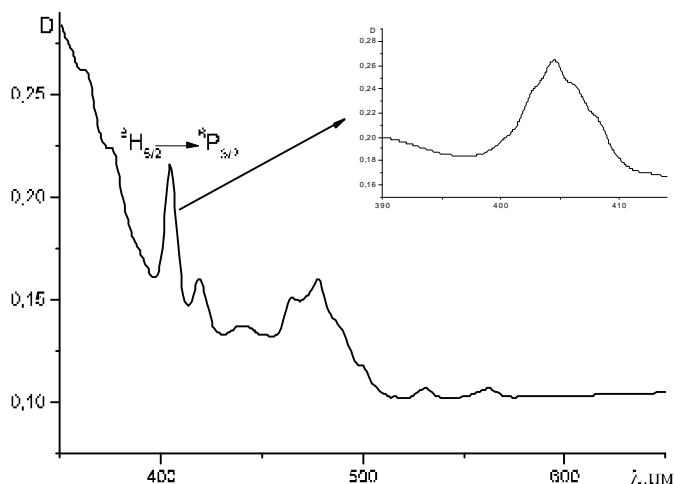


Рисунок 4.4 - Спектри дифузного відбиття комплексу  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ , врізка – деталізований спектр в області 390-410 нм.

Встановлення симетрії координаційного поліедру базується на тому, що число підрівнів розщеплення залежить від симетрії поля лігандів. Число ж підрівнів розщеплення залежить від величини  $j$  і визначається як  $2j + 1$  для цілочисельних та  $\frac{1}{2} (2j + 1)$  - для напівчисельних [78;79;166]. Таким чином, максимальне можливе число підрівнів розщеплення для самарію становить 3. Як видно з рис. 4.4, розщеплення лінії, яка відповідає переходу  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ , на 3 компоненти (403, 406, 408 нм) свідчить про некубічну симетрію полімерної сполуки  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ .

Невеликий батохромний зсув смуг поглинання в ЕСП  $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$  порівняно зі спектрами  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$  вказує на ослаблення впливу поля ліганду і, відповідно, на більш слабкий зв'язок метал-ліганд, що знаходить відображення в розрахованих значеннях параметрів зв'язку (табл. 4.5).

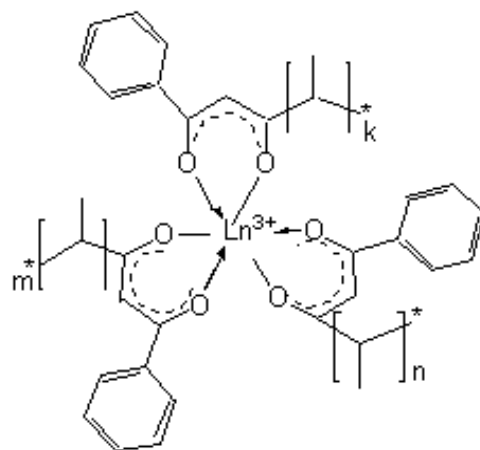
Таблиця 4.5 – Параметри ковалентності в металополімерах.

Комплекс	Перехід	b	d	$b_{1/2}$
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	${}^7\text{F}_0 \text{®} {}^5\text{D}_2$	0,9866	1,360	0,0819
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$	${}^7\text{F}_0 \text{®} {}^5\text{D}_2$	0,9857	1,450	0,0846
$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	0,9917	0,847	0,0648
$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	0,9907	1,015	0,0715
$[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	0,9908	0,929	0,0678

Як видно з даних табл. 4.5, найбільші значення  $b$  мають металополімери на основі  $\beta$ -дикетонатів самарію, яким відповідають і найменші значення  $b^{1/2}$  та  $d$ , що вказує на менший вклад ковалентної складової у зв'язок Sm-O ніж у Eu-O [173;174].

Але загалом, не залежно від лантаніду, для металополімерів внесок ковалентності істотніший ніж для мономерів, що є підтвердженням висновку про ослаблення зв'язку метал-ліганд, зробленого на підставі аналізу ІЧ-спектрів. Цей факт сприятимиме підвищенню люмінесцентних властивостей металополімерів за рахунок збільшення ефективності переносу енергії збудження з ліганду на метал [175].

Таким чином, проведені дослідження показали, що при полімеризації найближче оточення іону лантаніду практично не змінюється в порівнянні з металокомплексами і загальний вигляд фрагменту металополімеру на основі метакроїлацетофенону можна представити схематично наступним чином:



#### 4.2.2. Дослідження кополімерних комплексів Sm(III) та Eu(III) зі стирилом та вінілкарбазолом.

Кополімеризація металохелатних мономерів з традиційними мономерами проходить легше, ніж їх гомополімеризація. З літературних джерел відомо, що більша частина ненасичених  $\beta$ -дикетонів з подвійним зв'язком в положенні між сусіднім та наступним за ним атомами карбону по відношенню до карбонільної групи та замісниками (розгалужені алільні або арильні) приєднаними до атому карбону біля подвійного зв'язку з одєї сторони і карбонільної групи  $\beta$ -дикетонатного фрагменту з іншої, не утворюють гомополімерів в процесі радикальної полімеризації. Це пов'язано зі стеричними ускладненнями і значним стабілізаційним впливом  $\beta$ -дикетонатного фрагменту та замісників на



реакційну здатність подвійного зв'язку. Саме ці фактори можуть визначати полімеризаційні особливості всіх  $\beta$ -дикетонатних мономерів. Також перевагою кополімерів перед гомополімерами є зменшення їх вартості, простота синтезу, більш широкий вибір розчинників та можливість одержувати поліфункціональні сполуки з певними технологічними властивостями. З літератури відомо, що застосування полівінілкарбазолу (ПВК) в якості полімерного матеріалу істотно підвищує робочі характеристики OLED-пристроїв [159-161, 182]. У випадку Ln-вмісних сполук підвищення інтенсивності люмінесценції в присутності шару або матриці ПВК пояснюється покращеною передачею енергії збудження на іон  $\text{Ln}^{3+}$  [176; 177]. Відповідно до цього вважалось доцільним дослідити вплив полімерної основи на інтенсивність ІЧ-люмінесценції іонів  $\text{Ln}^{3+}$  у комплексах.

Оскільки прикладним завданням даного дослідження є одержання прекурсорів для органічних електролюмінісцентних пристроїв, то виникає необхідність оптимізації процесу створення гетероструктур. У зв'язку з цим для зменшення кількості провідних шарів одержано кополімери на основі мономерних комплексів.

Проведено кополімеризацію синтезованих метакроїлацетофенонатів  $\text{Sm(III)}$  та  $\text{Eu(III)}$  зі стирилом та вінілкарбазолом (рис.4.5). Кополімери синтезували в умовах прийнятих за стандартні (розділ 2).

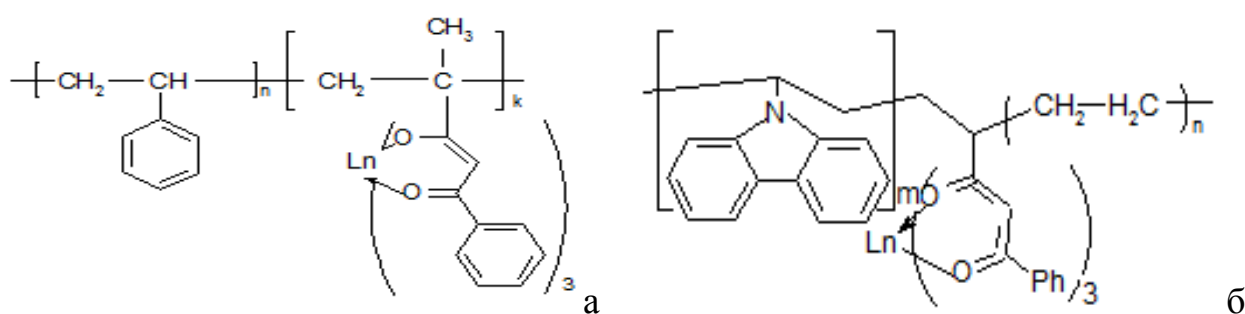


Рисунок 4.5 – Будова лантанідвмісних кополімерів зі стирилом (а) та вінілкарбазолом (б) ( $\text{Ln}=\text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}$ ).

За зовнішніми змінами такими як, зменшенням об'єму та прозорості розчину вже можна було говорити про те, що кополімеризація відбулася. Найбільший вихід кополімерів спостерігається для комплексів зі стирилом (до 95%). Всі одержані кополімери були досліджені за допомогою ІЧ-спектроскопії (табл.4.6) та спектрів дифузного відбиття порошкоподібних зразків (рис. 4. 5).

Таблиця 4.6 – Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах кополімерів

Мономер	$\nu_{Ln-O}$	$\nu_{as}(CC)$	$\nu_{as}(CO)$	$\nu_s(CO)$
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> [VK] <sub>m</sub>	455,530	1600		1450
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> [Styrol] <sub>m</sub>	453,545	1605		1455
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> Phen] <sub>n</sub> [Styrol] <sub>m</sub>	450,555	1595		1450
[Sm(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> [VK] <sub>m</sub>	455,560	1600		1445
[Sm(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> [Styrol] <sub>m</sub>	450,540	1600		1450

Як видно з табл.4.6, в ІЧ-спектрах кополімерів присутні смуги в області 1500-1600 $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для  $\beta$ -дикетонатних комплексів координуваних бідентатно-циклічно.

На жаль, в спектрах дифузного відбиття синтезованих кополімерів смуги поглинання, характерні для  $f-f$  переходів іонів лантанідів, або відсутні, або малоінтенсивні та широкі, проте мають місце  $\pi-\pi$  переходи ліганду ( $\sim 35000\text{cm}^{-1}$ ), які накладаються на  $\pi-\pi$  переходи стирилу та вінілкарбазолу. В СДВ комплексу [Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[VK]<sub>m</sub> найбільш вираженими є смуги, які відповідають  ${}^7F_0 \rightarrow E$  ( $25200\text{cm}^{-1}$ ),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  ( $21212\text{cm}^{-1}$ ) та  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  ( $18800\text{cm}^{-1}$ ) переходам, а в СДВ комплексу [Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[Styrol]<sub>m</sub> (рис. 4.6) проявляється слабка смуга при  $24903\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає переходу  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$  іона  $\text{Sm}^{3+}$ .

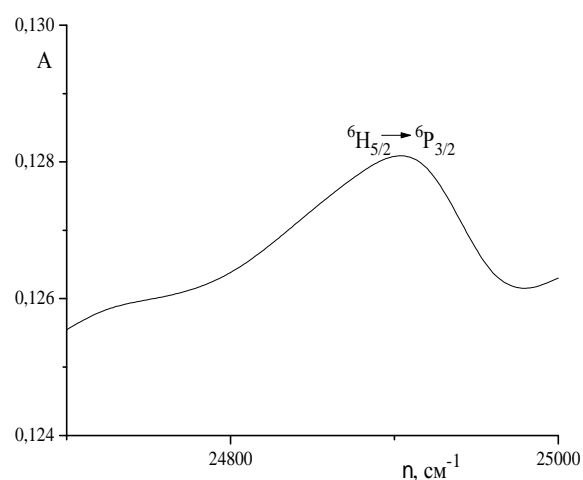


Рисунок 4.6 – Фрагмент ЕСП кополімеру [Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[Styrol]<sub>m</sub>.

За зміщенням смуг НЧП переходів в низькочастотну область порівняно з відповідними смугами в металокомплексах можна судити про утворення кополімерів. Слід відмітити, що в кополімерах батохромний зсув смуг поглинання трохи більший, ніж в металополімерах ( $\Delta\nu \sim 40 \text{ см}^{-1}$ ), що обумовлено складною будовою кополімерів, але координаційний вузол іону лантаніду зберігається [160;161].

Синтезовані кополімери було досліджено методами електронної мікроскопії (рис. 4.7) та енерго дисперсійного аналізу (мапування - розподіл ядер по площині зразку).

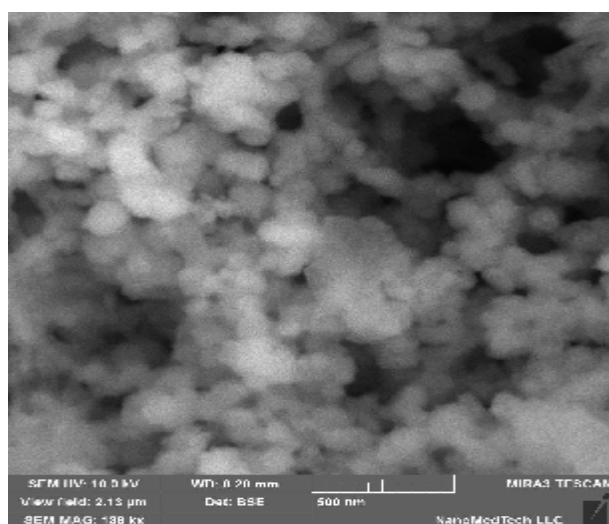
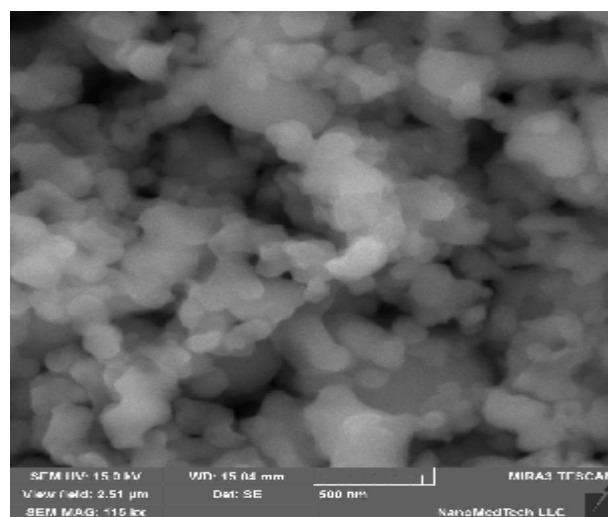
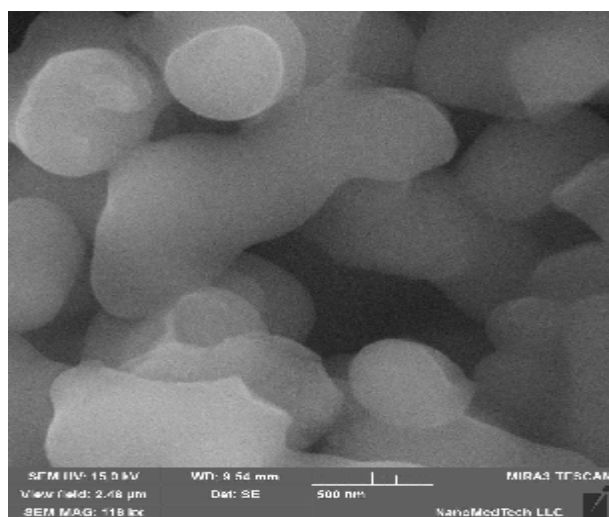


Рисунок 4.7 - SEM мікрофотографії порошків  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m]_k$  (а),  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m]_k$  (б),  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  (в), масштабна мітка 500 нм.

З аналізу мікрофотографій та ЕДА-мапування видно, що у кополімерах зі стиролом або вінілкарбазолом спостерігається рівномірний розподіл ланок

металокомплексу (про це свідчать рівномірно розподілені світлі плями іонів металу на сірому фоні, які можна побачити при збільшенні мікрофотографій).

Таким чином, проведене дослідження підтверджує наявність елементарних ланок металокомплексів у складі кополімерів, причому з точки зору експлуатаційних характеристик полімеру оптимальним співвідношенням мономер:комплекс є 95:5, оскільки саме при такому співвідношенні властивості кополімеру проявляються найкраще. Тобто практично не зменшені механічні характеристики полістиролу або полівінілкарбазолу, доповнюються функціоналом металополімеру на основі  $\beta$ -дикетонатних комплексів Sm(III) та Eu(III).

#### **4.2.3. Люмінесцентні властивості металоолімерних комплексів Sm(III) та Eu(III) з $\beta$ -дикетонами.**

У всіх отриманих полімерних  $\beta$ -дикетонатних комплексах Sm(III) та Eu(III) спостерігається  $4f$ -люмінесценція у видимій області. Як зазначалося у розд.3, для ефективної люмінесценції необхідно, щоб різниця між триплетним рівнем ліганду і синглетним рівнем іону лантаніду мала знаходитись в діапазоні 2500-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Як і для мономерних комплексів, для полі- $\beta$ -дикетонатів були визначені енергії триплетних рівнів лігандів на основі аналізу спектрів флуоресценції та фосфоресценції полімерних гадолінійвмісних сполук (рис.4.8 а, б).

В спектрі флуоресценції полімерного зразка  $[\text{Gd}(\text{mphpd})_3]_n$  (рис.4.8, а) присутня одна дифузна смуга з максимумами в області 447 - 461 нм. В спектрі фосфоресценції  $[\text{Gd}(\text{mphpd})_3]_n$  (рис.4.8, б) основні максимуми знаходяться при 447 нм та 484 нм. Встановлено, що для  $[\text{Gd}(\text{mphpd})_3]_n$  значення синглетного рівня рівня  $S_1$  становить 22370  $\text{cm}^{-1}$ , а триплетного  $T_1$  - 20600  $\text{cm}^{-1}$ . Порівнюючи енергію рівнів для мономерного (розд.3) та полімерного комплексів гадолінію видно, що полімеризація призводить до підвищення енергії синглетного ( $\Delta E = 190 \text{ cm}^{-1}$ ) та триплетного рівнів ( $\Delta E = 680 \text{ cm}^{-1}$ ), що може бути обумовлено делокалізацією електронної густини в молекулі ліганду.

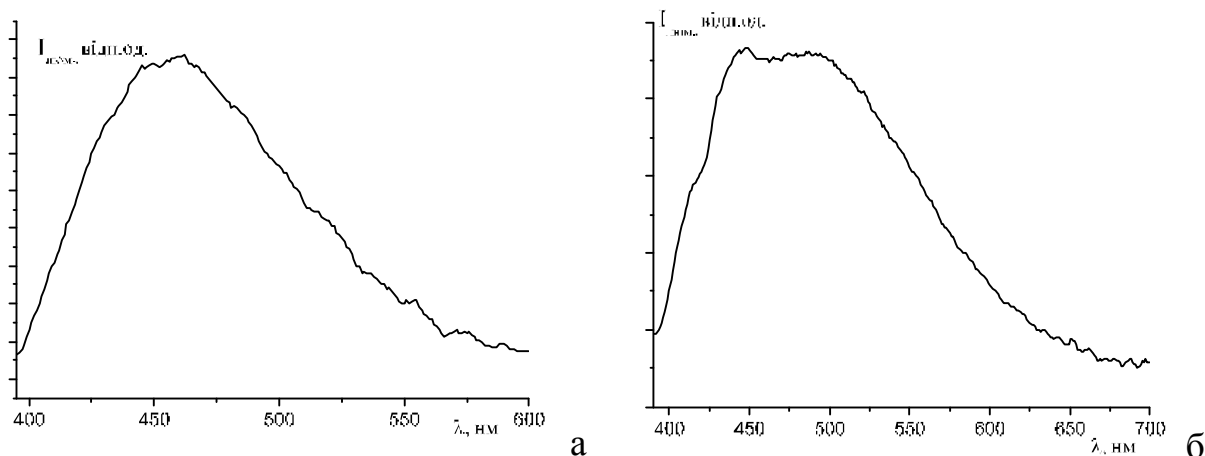


Рисунок 4.8 - Спектри флуоресценції (а) та фосфоресценції полімерного зразка  $[Gd(mrhpд)_3]_n$  ( $CHCl_3$ ,  $\lambda_{зб.} = 380$  нм),  $T=298$  К.

Але, як і в мономерних комплексах, розраховані значення енергії триплетних рівнів ліганду в полімерах лежать вище випромінювальних рівнів іонів Sm(III) ( $E(^4G_{5/2})=17850$  см<sup>-1</sup>) та Eu(III) ( $E(^5D_0)=17250$  см<sup>-1</sup>), що підтверджує можливість внутрішньомолекулярного переносу енергії збудження. У зв'язку з вищесказаним можна очікувати, що синтезовані металополімери будуть проявляти високу інтенсивність люмінесценції.

#### 4.2.3.1. Люмінесценція металополімерних β-дикетонатів Eu(III).

Для полімерних комплексів  $[Eu(mrhpд)_3]_n$  та  $[Eu(mrhpд)_3Phen]_n$  записано спектри збудження (рис.4.9) та люмінесценції (рис.4.10) у розчині хлороформу.

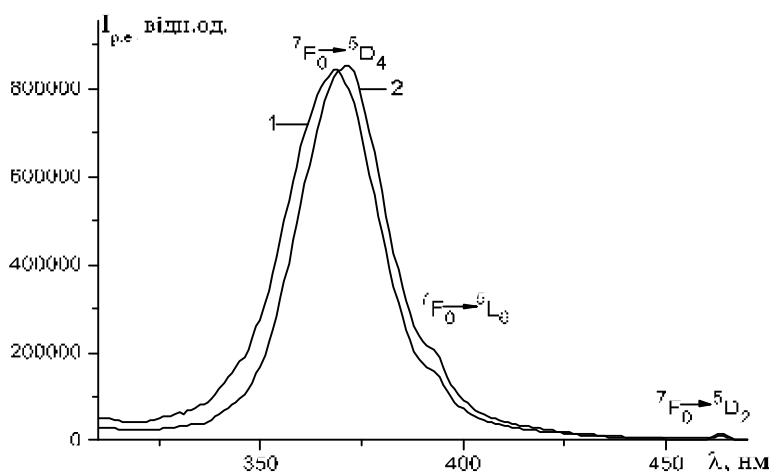


Рисунок 4.9 – Спектри збудження  $[Eu(mrhpд)_3]_n$  (1) та  $[Eu(mrhpд)_3Phen]_n$  (2) у розчині хлороформу ( $\lambda_{зб.}=615$ нм,  $C=10^{-3}$ М).

Спектри збудження  $4f$ -люмінесценції комплексів європію містять широку смугу в УФ -області (350-400 нм), в якій відбувається збудження як органічного ліганду, так і самого іону європію.

Спектри люмінесценції для наведених металополімерних комплексів європію (рис. 4.10; 4.11) записували при збудженні монохроматичним випромінюванням із довжинами хвиль, що відповідають положенням максимумів смуг в спектрах збудження. Для обох полімерних комплексів європію спостерігається інтенсивна червона люмінесценція, в спектрах якої найбільшу інтенсивність мають смуги з максимумами при  $\sim 612$  нм, що відповідають електро-дипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , який розщеплений на дві практично однакові компоненти з максимумами при 612 та 615 нм. Магнітно-дипольний перехід  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  менш інтенсивний, однак також з вираженим розщепленням на дві компоненти, одна з яких проявляється в більш довгохвильовій області ( $\lambda_{\text{макс.1}}=589$ ,  $\lambda_{\text{макс.2}}=593$  нм).

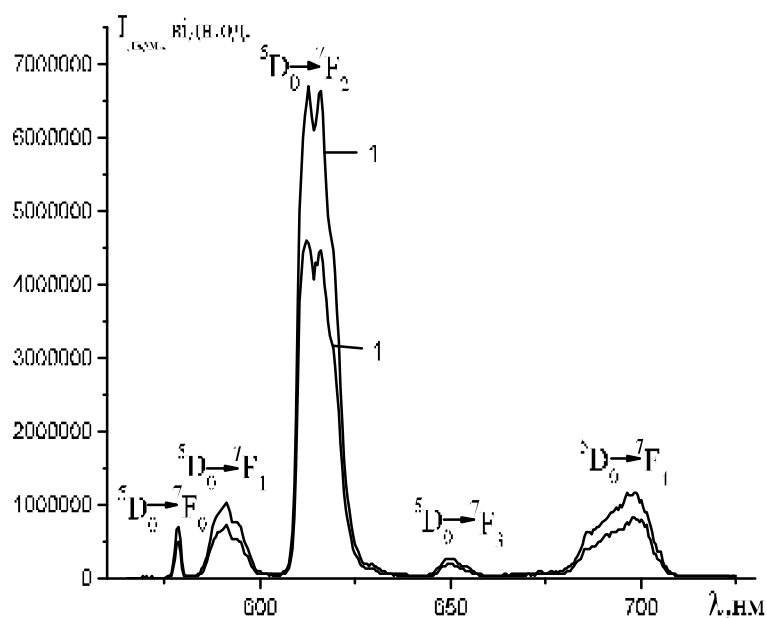


Рисунок 4.10 - Спектр люмінесценції комплексів  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  (1) та  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$  (2) в розчині  $\text{CHCl}_3$  ( $l_{\text{зб.}}=362$  нм  $T=77^\circ\text{K}$ )

Крім того, в спектрах проявляються смуги значно меншої інтенсивності, які відповідають  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ( $\sim 577$  нм) переходу та електро-дипольним переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (648-653 нм) і  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , (691-700 нм). За результатами аналізу СЛ було розраховано квантові виходи люмінесценції розчинів металополімерів, які

становлять 0,038 та 0,024 для  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  та  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n$  відповідно. Зменшення  $\phi_{4f}$  для  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$ , ймовірно пов'язано з тим, що фенантролін в полімерній матриці швидше екранує випромінюючі центри іонів європію, ніж знижує кількість безвипромінювальних втрат, витісняючи молекули розчинника з координаційної сфери металу.

Дослідження твердого зразка полімерного комплексу  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  при збудженні ( $\lambda_{\text{збудж.}}=362$  нм) дало змогу виявити  $4f$ - люмінесценцію у видимій області спектру (рис.4.11). Найбільша інтегральна інтенсивність, як і для розчинів, спостерігається для переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , якому відповідає смуга з максимумом при 613 нм, але, на відміну від розчинів, ця смуга проявляється у вигляді синглету. В цілому, структура спектрів люмінесценції полімерів іону європію ідентична, проте слід відзначити невеликий (до  $26 \text{ см}^{-1}$ ) батохромний зсув для всіх смуг поглинання твердого комплексу у порівнянні з його розчином.

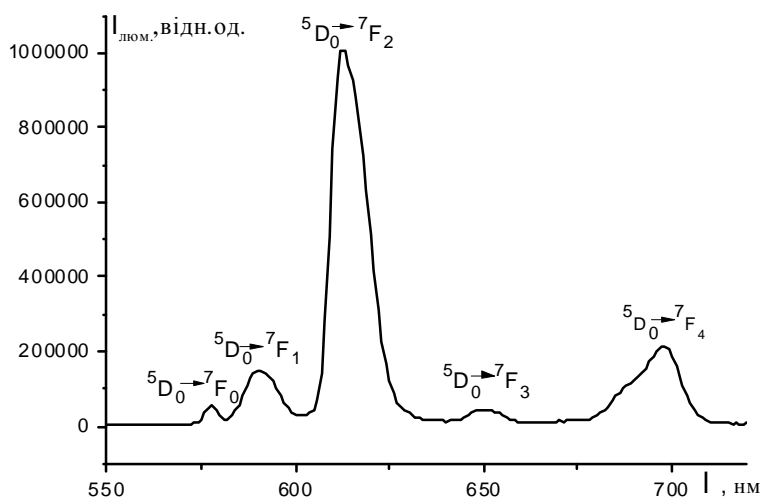


Рисунок 4.11 - Спектр люмінесценції комплексу  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  в твердому стані ( $\lambda_{\text{зб.}}=362 \text{ нм}$   $T=298^\circ \text{ K}$ )

Оскільки спектри люмінесценції зразків у твердому стані подібні до спектрів люмінесценції у розчині, то це свідчить про збереження їх будови. Незначні зміни у спектрах обумовлені, ймовірно, впливом молекул розчинника. Положення основних максимумів в спектрах люмінесценції досліджуваних полімерів європію(III) наведено в табл.4.7. За цими даними були визначені КЧ  $\text{Eu}^{3+}$  та будова координаційного поліедру металополімерів.

Таблиця 4.7 - Енергії випромінювання (см<sup>-1</sup>) для металополімерів європію.

Перехід	[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	[Eu(mphpd) <sub>3</sub> (Phen)] <sub>n</sub>	[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	[Eu(mphpd) <sub>3</sub> (Phen)] <sub>n</sub>
	298 К		77 К	
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	17301	17331	17300	17286
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	16920	16949	16930	16977
	-	16844	16830	16835
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	16340	16313	16337	16326
			16268	16273
			16233	16261
				16233
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	15385	15385	15445	15479
			15408	15432
			15372	15384
			15337	15360
			15290	15290
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	14535	14556	14598	14516
	14327	14327	14534	14523
			14473	14450
			14368	14400
			14320	14354
			14265	14321
				14285
			14250	

Спектри люмінесценції європію при температурі 77К (рис. 4.10, табл.4.7) дозволяють встановити симетрію ближнього координаційного оточення.

Добре відомо, що найближче оточення досить слабо впливає на положення рівнів 4f<sup>n</sup>-електронної конфігурації іонів лантанідів. Однак, під дією кристалічного поля лігандного оточення 4f-підрівні, обумовлені кулонівською та спин-орбітальною взаємодією, розщеплюються [79]. На основі аналізу величин розщеплення можна визначити симетрію оточення центра люмінесценції. Тип симетрії для комплексів європію можна якісно оцінити без визначення параметрів кристалічного поля за експериментальними даними щодо величин Штарківського розщеплення, а тільки обмежившись співставленням



експериментальної кількості компонент розщеплення рівнів з певним значенням кутового моменту  $J$  з їх теоретично можливою кількістю.

У спектрах люмінесценції європій-вмісних металополімерів смуга  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -переходу проявляється в вигляді симетричної одинарної лінії, що свідчить про наявність одного центру люмінесценції. Висока інтенсивність цих ліній порівняно з відносно низькою інтенсивністю інших  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ -переходів ( $j=1; 2; 3$ ), дозволяє припустити нецентросиметричний характер лігандного оточення іонів  $Eu^{3+}$  для всіх досліджених сполук.

Як видно з рис. 4.10, 4.11 та даних табл. 4.8, в смузі переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  спостерігається розщеплення на дві компоненти та проявляється заборонений перехід  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ . Причому інтенсивність одиничної смуги  $\sim 17300 \text{ см}^{-1}$   $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  переходу приблизно в 5,5 разів нижча головної смуги  $\sim 16300 \text{ см}^{-1}$   $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  переходу. Через наявність в лінії переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  3-х компонент при 77К (табл. 4.8 та рис. 4.10, 4.11) для комплексу  $[Eu(mphpd)_3]_n$  в розчинах можна припустити нееквівалентність центрів люмінесценції.

Таблиця 4.8 - Число компонент Штарківської розщеплення рівнів іону  $Eu(III)$  в кристалічному полі певної симетрії.

Теоретичне розщеплення					
Симетрія	J				
	0	1	2	3	4
Кубічна	1	1	2	3	4
Гексагональна и тригональна	1	2	3	5	6
Тетрагональна	1	2	4	5	7
Ромбічна	1	3	5	7	9
Експериментальне розщеплення					
$[Eu(mphpd)_3]_n$	1	2	3	5	6
$[Eu(mphpd)_3(Phen)]_n$	1	3	4	5	8

Порівнюючи теоретичні і експериментально одержані значення Штарківського розщеплення (табл.4.8), для металополімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  можна припустити симетрію найближчого координаційного оточення  $C_{3v}$ , тобто ймовірна будова координаційного поліедру - двошаркова тригональна призма.

У випадку полімерного комплексу з фенантроліном  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$  також можна припустити низьку локальну симетрію поля лігандів іона  $\text{Eu}^{3+}$ : спостерігається смуга переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , яка є формально забороненою при високій симетрії центру люмінесценції; інтенсивність смуги переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  значно нижча, ніж переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , що свідчить про асиметричність оточення іону лантаніду. Характер розщеплення смуг  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  в змішанолігандному полімері порівняно з  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  змінюється (три компоненти для переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  та чотири – для  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  переходу), що пов'язано зі зміною як складу сполуки, так і зміною будови та симетрії координаційного поліедру. Ймовірно, в  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$  лантанідне оточення має трохи нижчу локальну симетрію (але не вище  $C_{2v}$ ), що властиво комплексам ромбічної симетрії. Слід відмітити, що більш низька симетрія змішанолігандного полімеру у порівнянні з металополімером знаходить підтвердження і у спектрах люмінесценції - чим нижча симетрія комплексів тим менша ефективність люмінесценції [178]. Таким чином, при приєднанні молекули фенантроліну відбувається зміна будови координаційного поліедру та пониження симетрії найближчого координаційного оточення іонів  $\text{Eu}^{3+}$ .

Сpektри люмінесценції кополімерних комплексів європію  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$  та  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n[\text{Styrol}]_m$  (рис.4.12, а, б відповідно) аналогічні до СЛ полімерів, одержаних гомополімеризацією, та містять всі переходи, характерні для  $4f$ -люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$ .

Як видно з рис.4.12, для обох кополімерів спостерігається інтенсивна червона люмінесценція, проте для  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$  інтенсивність люмінесценції дещо вища, ніж для  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n[\text{Styrol}]_m$ , що, очевидно, обумовлено складною структурою кополімеру та екрануванням молекулами фенантроліну випромінювальних центрів іона європію.

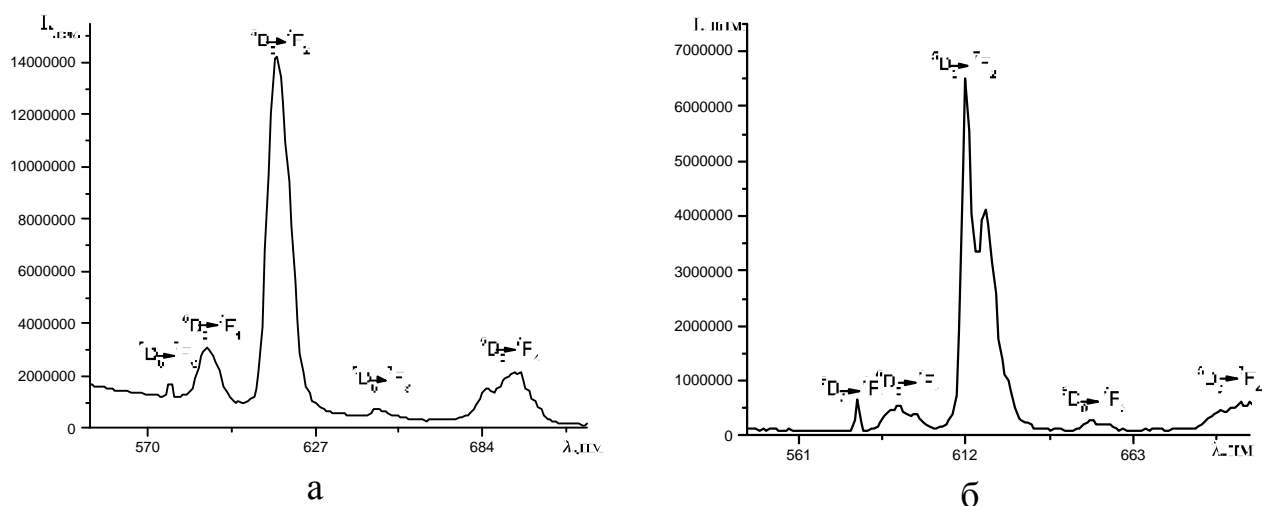


Рисунок 4.12 - Спектри люмінесценції комплексів  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$  (а) та  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_n[\text{Styrol}]_m$  (б) в твердому стані при 298К ( $I_{365} = 345$  нм та 362 нм відповідно).

Найбільша інтенсивність характерна для смуг в області 612-618 нм, що відповідають переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Слід відмітити, що для кополімеру з вінілкарбазолом дана смуга досить вузька (напівширина лінії становить  $120 \text{ cm}^{-1}$ ) і має лише один максимум при 614 нм, в той час як для кополімеру на основі фенантралінового комплексу зі стиолом дана смуга є дещо ширшою (напівширина лінії становить  $158 \text{ cm}^{-1}$ ) та дублетною з максимумами при 612 нм та 648 нм. Відсутність розщеплення ліній для переходів  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  та  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  свідчить про те, що кількість випромінюючих центрів в кополімері з вінілкарбазолом та стиолом різна - у  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$  їх менше. Смуги значно меншої інтенсивності відповідають переходам  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (577 нм),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (588 нм),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (648 нм),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (685, 694 нм). Слід відзначити, що положення цих смуг не зазнають суттєвих зсувів відносно  $\lambda_{\text{max}}$  в спектрах металополімерів  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  та  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$ , що є свідченням незмінності координаційного вузла ц.а. в кополімерах. Інтенсивність люмінесценції зростає в ряду полімер < кополімер.

Більш низька симетрія та нерегулярність полімерного ланцюга за рахунок утворення нових зв'язків між мономером і металовмісними групами в полімерній матриці, також впливає на зниження 4f-люмінесценції кополімерів.

З метою практичного використання металополімерів було записано спектри фотолюмінесценції плівок на основі полімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  та кополімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ . Отримані плівки полімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  та  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$  досліджувалися насамперед на наявність люмінесценції при збудженні ртутної лампою ( $\lambda_{\text{збудж.}}=362$  нм) і лазерами з довжиною хвилі збудження 330 і 325 нм. (рис.4.13). Червона люмінесценція спостерігалася у всіх випадках, що свідчить про правильно підібраний ліганд.

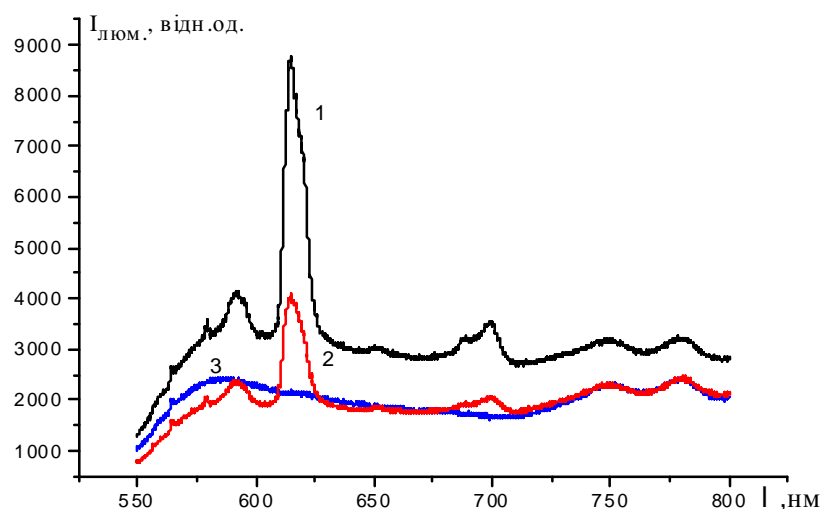


Рисунок 4.13 – Спектр фотолюмінесценції плівок  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  (1),  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$  (2), підложка (3).

Як видно з рис. 4.13, спектри фотолюмінесценції плівок на основі метало- та кополімеру європію ідентичні зі спектрами розчинів (рис 4.10). Вони складаються зі смуг випромінювання, властивих іону  $\text{Eu}^{3+}$  основної інтенсивної смуги  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  з  $\lambda = 614$  нм і більш слабких смуг, обумовлених переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (589-593 нм) і  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (691-700 нм). Спектр люмінесценції плівок на основі металополімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  (рис. 4.13; спектр 1) аналогічний до спектрів полімерного комплексу у твердому стані і в розчині хлороформу за кімнатної температури. Напівширина основної смуги менше 10 нм, тобто випромінювання практично монохромне, в той час, як відомі органічні джерела дають широку смугу випромінювання з напівшириною  $\sim 100$  нм в цій області спектру [8]. Таким чином, плівки на основі  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  в подальшому можуть бути використані в електролюмінесцентних пристроях в якості люмінесцентних шарів. Спектр люмінесценції плівки, отриманої на основі кополімеру з

вінілкарбазолом  $[\text{Eu}(\text{mrhpd})_3]_n[\text{VK}]_m$  (рис.4.13, спектр 2) відрізняється від спектра 1 більшою напівшириною смуг, відсутністю недозволених компонент та меншою інтенсивністю випромінювання. Слід відмітити, що  $I_{\text{люм.}}$  не є прямо пропорційною до квантового виходу, тому нижча інтенсивність люмінесценції кополімеру порівняно з гомополімером, не є підтвердженням його слабкої люмінесценції.

Спектри збудження та люмінесценції для олігомерного комплексу європію з диметилгептендіоном  $[\text{Eu}(\text{dmrhd})_3]_m$  наведено на рис.4.14, а, б відповідно.

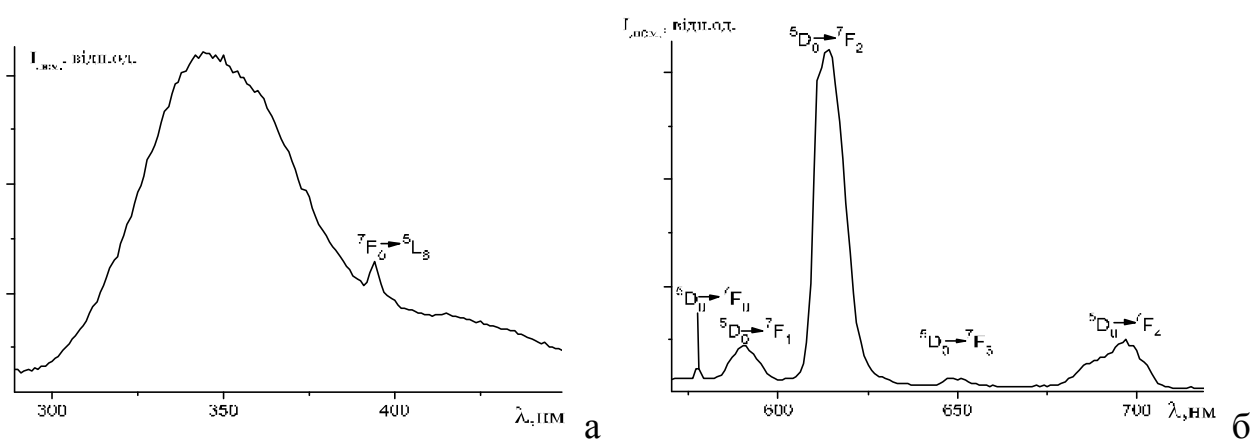


Рисунок 4.14 - Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) олігомеру  $[\text{Eu}(\text{dmrhd})_3]_m$ .

Загальний вигляд спектрів  $[\text{Eu}(\text{dmrhd})_3]_m$  аналогічний до описаних вище полімерних сполук європію. В спектрах люмінесценції комплексу присутні характеристичні смуги з максимумами при 578, 588-592, 613-615, 648-652, 687-703 нм, що відповідають переходам зі збудженого  $^5\text{D}_0$  рівня на підрівні основного мультиплету  $^7\text{F}_{0-4}$  (рис.4.14, б) Слід відмітити, що у спектрах твердого зразка  $\text{Eu}(\text{dmrhd})_m$ , на відміну від полімерного комплексу  $[\text{Eu}(\text{mrhpd})_3]_n$ , смуга переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  проявляється в вигляді досить широкої розщепленої лінії, що свідчить про наявність кількох центрів люмінесценції, що може бути обумовлено існуванням в зразку кількох іонів  $\text{Eu}^{3+}$  з різним координаційним оточенням. Цей факт свідчить про неможливість одержання однорідних за хімічним складом металополімерів шляхом взаємодії солей металів з полімерним лігандом [179]. Висока інтенсивність ліній, зумовлених електро-дипольним переходом  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,

порівняно з відносно низькою інтенсивністю та розщепленням лінії магнітно-дипольного переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , дозволяє припустити не лише асиметричність оточення іону європію, але й досить низьку симетрію координаційного поліедру  $C_2$  або  $C_{2v}$ .

Для синтезованих європейєвих  $\beta$ -дикетонатних металополімерів розраховані параметри люмінесценції відрізняються від аналогічних для металокомплексів (табл.4.9).

Таблиця 4.9 – Параметри люмінесценції  $\beta$ -дикетонатних комплексів європію(III).

Комплекс	$A_r, c^{-1}$	$\tau_{exp},$ мкс	$A_{tot}, c^{-1}$	$A_{nr}, c^{-1}$	$\Phi_{Ln},$ %	$\Phi_{ET},$ %	$\Phi_{tot},$ %
Eu(mphpd) <sub>3</sub>	461	537	1862	1401	25	72	18
Eu(mphpd) <sub>3</sub> Phen	949	901	1110	161	85	15	13
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	571	557	1795	1224	32	28	9
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> Phen] <sub>n</sub>	574	975	1026	452	56	9	5
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> [VK] <sub>m</sub>	222	1131	884	662	25	84	21
Eu(dmphpd) <sub>m</sub>	501	474	2110	1609	24	63	15

В металополімерах, порівняно з мономерними металохелатами, збільшується час життя та інтенсивність люмінесценції, що, можливо, обумовлено видаленням молекул води з координаційної сфери іону лантаніда, і, як наслідок, відбувається зменшення безвипромінювальної дезактивації іону  $Eu^{3+}$  через передачу енергії електронного збудження у внутрішні коливання атому гідрогену в зв'язку O—H в молекулах води [79]. Заміна в моно-комплексі молекул  $H_2O$ , які вважаються найбільш ефективними гасителями люмінесценції, на молекулу фенантроліну, підвищує  $\tau$  з 557 до 975 мкс в полімерному ЗЛК, що призводить до збільшення внутрішнього квантового виходу люмінесценції іону європія (співвідношення  $\Phi_{Ln}$  для  $[Eu(mphpd)_3Phen]_n/[Eu(mphpd)_3]_n = 1,75$ ).

Слід відзначити, що для кополімеру  $[Eu(mphpd)_3]_n[VC]_m$  значення  $\tau$  (1131 мкс) та сумарного виходу ефективності люмінесценції ( $\Phi_{tot}=21\%$ ) збільшуються

майже в двічі у порівнянні з металополімером ( $\Phi_{\text{tot}}[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n=9\%$ ). Це супроводжується підвищенням ефективності переносу енергії на іон Європію ( $\Phi_{\text{ET}}=84\%$ ) та зниженням  $\Phi_{\text{Ln}}$  (25%), що може бути пов'язано з залученням  $\pi^*$ - $\pi$ -переходів вінілкарбазольної матриці в обмінний процес, яке підсилює ймовірність електронного транспорту і заселення метастабільного рівня  $\text{Eu}^{3+}$ .

Для комплексу Європію з диметилгептендіоном розрахувати квантовий вихід 4f-люмінесценції не можливо через низьку інтенсивність сигналу, проте, квантова ефективність комплексу  $\Phi = 16\%$ . Час життя люмінесценції,  $\Phi_{\text{Ln}}$  та  $\Phi_{\text{ET}}$  сумірні з аналогічними параметрами для комплексів з  $\text{trhpd}$ , що свідчить про однаковий механізм переносу енергії від органічних лігандів на центральний іон  $\text{Eu}(\text{III})$ , чому сприяє і близькі значення енергій триплетних рівнів  $\beta$ -дикетонатних лігандів ( $E_{\text{mphpd}}=19920 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_{\text{dmhpd}} = 20190 \text{ см}^{-1}$ ). Хоча в  $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m$  слід відзначити зменшення  $\tau$  до 474 мкс для переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^4\text{F}_2$ , що свідчить про великі величини безвипромінювальної дезактивації, яка знижує час життя іону у збудженому стані за рахунок збільшення різниці між резонансністю високочастотних коливань молекул  $\text{dmhpd}$  та енергетичного зазору лантанідного іону.

#### 4.2.3.2. Люмінесценція металоолімерних $\beta$ -дикетонатів $\text{Sm}(\text{III})$ .

Іон  $\text{Sm}^{3+}$  у складі органічних комплексів найчастіше проявляє люмінесценцію помаранчевого або червоного кольору. Однак, відомо, що повний спектр метал-центрованої емісії комплексів  $\text{Sm}^{3+}$  з  $\beta$ -дикетонами також містить смуги в ІЧ-області [180].

У випадку полімерних комплексів самарію з досліджуваними ненасиченими  $\beta$ -дикетонами (метакроїлацетофеноном та диметилгептендіоном) метал-центрована емісія іону  $\text{Sm}^{3+}$  спостерігається тільки у видимому діапазоні спектру (рис.4.15, 4.16).

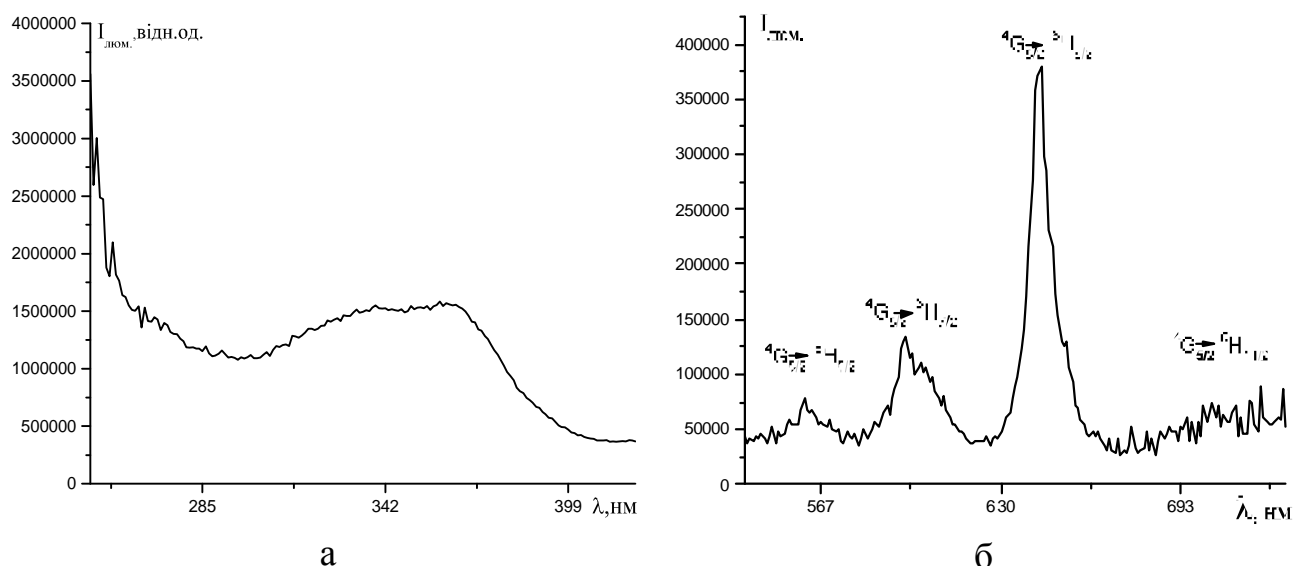


Рисунок 4.15 - Спектри збудження (а,  $I_{em}=611$  нм) та люмінесценції (б) комплексу  $[Sm(mphpd)_3]_n$  в твердому стані ( $T=298K$ ,  $I_{збудж.}=362$  нм).

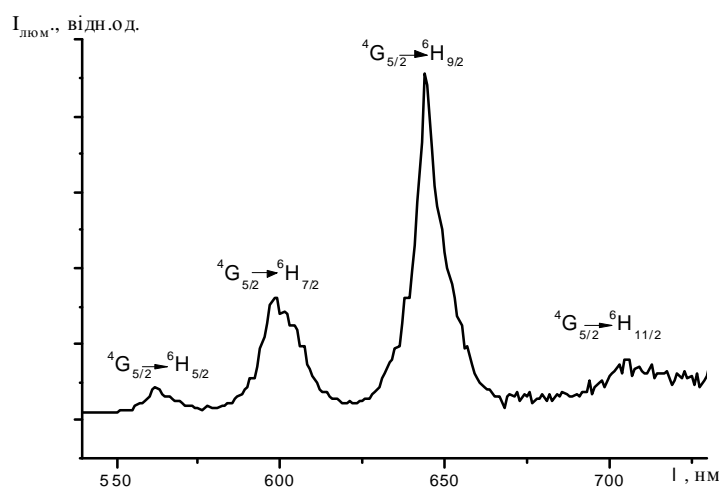


Рисунок 4.16 - Спектр люмінесценції олігомеру  $[Sm(dmpht)_3]_m$  в твердому стані ( $\lambda_{збудж.}=325$  нм,  $T=298^\circ K$ ).

Спектри випромінювання твердих зразків полі- $\beta$ -дикетонатів Sm(III), збуджені довжиною хвилі 362 нм ( $[Sm(mphpd)_3]_n$ ) та 325 нм ( $[Sm(dmpht)_3]_m$ ), в діапазоні 560 – 660 нм мають три смуги, що відповідають переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  ( $\lambda_{max}=560$  та 562 нм для  $[Sm(mphpd)_3]_n$  і  $[Sm(dmpht)_3]_m$  відповідно),  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  ( $\lambda_{max} = 596$  та 598 нм) і надчутливого  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  переходу ( $\lambda_{max} = 644$  нм). Структура спектрів люмінесценції полімерних зразків аналогічна до спектрів люмінесценції метало-комплексів, але інтенсивність люмінесценції полімерного та олігомерного комплексів є значно нижчою, ніж для  $Sm(mphpd)_3$ . Крім того, смуги випромінювання для наведених збуджених станів в  $[Sm(\beta-dik)_3]_n$



розщеплені та зсунуті в короткохвильову область на 2-3 нм відносно відповідних смуг в спектрах люмінесценції металокомплексів (табл.4.9).

Таблиця 4.9 – Дані спектрів люмінесценції  $\beta$ -дикетонатних сполук самарію.

Сполука	$\lambda_{36}$ , нм	$\lambda_{4f}$ люм., нм	$I_{\text{люм.}} \cdot 10^3$ , відн.од.	Перехід
Sm(mphpd) <sub>3</sub>	357	563	438,3	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{5/2}$
		598	808,4	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{7/2}$
		645	1000,7	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{9/2}$
[Sm(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	362	560	6,2	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{5/2}$
		596	126,3	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{7/2}$
		644	376,4	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{9/2}$
[Sm(dmphpd) <sub>3</sub> ] <sub>x</sub>	325	562	91,4	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{5/2}$
		596	310,7	$^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{7/2}$
		644	920,2	

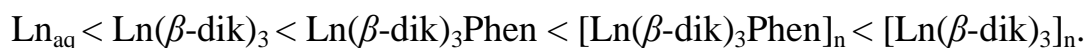
Різні значення максимумів в спектрах люмінесценції сполук самарію пов'язано, перш за все, з різним координаційним оточенням іону  $\text{Sm}^{3+}$ . Крім того, переважаючим шляхом безвипромінюючої дезактивації іонів  $\text{Sm}^{3+}$  є передача енергії електронного збудження у внутрішні коливання атомів гідрогену у зв'язках С-Н, кількість яких у полімерних зразках значно збільшена порівняно з мономерними комплексами. Як відомо, основний рівень іону самарію  $^4G_{5/2}$  складається з великого числа основних підрівнів, чим і можна пояснити невеликий зсув смуг та зниження відносної інтенсивності люмінесценції в полімерах. Як видно з табл. 4.9, найбільшу  $I_{\text{люм.}}$  має заборонений магнітно-дипольний перехід  $^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{9/2}$ , трохи меншу – дозволений електро-дипольний перехід  $^4G_{5/2} \text{® } ^6H_{7/2}$ , який розщеплений на 4 компоненти (максимально можливе число штарківського розщеплення  $J + \frac{1}{2}$ ), що вказує на низьку симетрію полі-комплексів самарію. Розрахований квантовий вихід люмінесценції твердого зразка  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$  становить 0,0043. Для самарієвого комплексу з dmphpd  $\phi_{4f}$

розрахувати не вдалось, так як зразок має низьку інтенсивність сигналу та час життя  $< 30$  нс.

Таким чином, проведені дослідження показали, що синтезовані комплексні сполуки самарію та європію з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами мають подібну будову - іон-комплексоутворювач утворює міцний шестичленний цикл з бідентано координованими лігандами, а молекули води доповнюють внутрішню координаційну сферу лантаніда до КЧ=8. Координаційно ненасичені  $\beta$ -дикетонати Ln(III) легко приєднують донорний ліганд (фенантролін), який витісняє молекули  $H_2O$  (ОН-осцилятори) за рахунок утворення більш міцних зв'язків з центральним іоном. При цьому інтенсивність смуг НЧП приблизно однаково зростає в спектрах поглинання самарієвих та європієвих комплексів, що є наслідком поляризуючої дії молекули Phen на іон лантаніда.

Всі досліджувані сполуки проявляють інтенсивну фото-люмінесценцію в видимій області спектру (помаранчева – для самарію, червона – для європію), причому сполуки, які містять фенантроліновий ліганд, забезпечують значне зростання інтенсивності люмінесценції. Якщо порівняти між собою інтенсивність люмінесценції сполук самарію та європію, то вона велика у іонів  $Eu^{3+}$  і менша у  $Sm^{3+}$ , що пов'язано з тим, що у  $Eu(III)$  більше різниця між енергіями збудженого та основного рівнів ( $\Delta E_{Sm} \sim 70 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta E_{Eu} > 100-150 \text{ см}^{-1}$ ), крім того, у іона самарію більша енергія розщеплення основного рівня. Тому низька люмінесценція сполук самарію може бути пояснена тим, що у  $Sm(III)$  менше енергія перших збуджених рівнів та найближче розташованих до них, у зв'язку з чим більше проявляється безвипромінювальна дезактивація збудженого стану іону. Разом з тим, близькі різниці енергій між триплетними рівнями  $\beta$ -дикетонатних лігандів і резонансними рівнями іонів лантанідів обумовлюють однаковий внутрішньомолекулярний перенос енергії від  $\beta$ -дикетонатного фрагменту до іону лантаніду. На інтенсивність люмінесценції також впливає і природа додаткового ліганду. Введення в монолігандний металокомплекс лантаніда електронодонорної молекули Phen призводить до збільшення квантового виходу люмінесценції.

Таким чином, підсилення донорної здатності  $\beta$ -дикетонатного ліганду, а відповідно підсилення зв'язку метал-кисень знижує ефективність переносу енергії збудження з ліганду на метал, і, як наслідок, знижує інтенсивність люмінесценції. Тому ослаблення зв'язку лантаніду з лігандом порівняно з акваіоном, та полімерного комплексу у порівнянні з мономерним  $\beta$ -дикетонатним комплексом показує, що у одержаних сполуках ефективність люмінесценції зростає в ряду:



### **4.3. Отримання нанорозмірних частинок $\beta$ -дикетонатних комплексів лантанідів.**

Оскільки на сьогоднішній день перспективним напрямком в багатьох галузях науки та техніки вважається створення нових функціональних наноматеріалів, методом динамічного розсіювання світла було проведено дослідження розмірів частинок одержаних металокомплексів та полімерів на їх основі і визначено їх розподіл за радіусами у розчині диметилформаміду та хлороформу. Дане дослідження було проведено не лише з метою встановлення розміру частинок, але й з метою підбору оптимального розчинника для одержання тонких плівок металополірів. Мова йде про розчинник, в якому розмір частинок дисперсної фази буде мінімальним, оскільки існує ймовірність, що при нанесенні плівок агрегативна стійкість може порушуватись через вплив зовнішніх факторів.

На рис. 4.17, 4.18 наведені діаграми розподілу нано частинок комплексів європію з метакроїлацетофеноном: мономерного  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  (а, в) та полімерного  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  (б, г) в розчинах хлороформу та ДМФА відповідно.

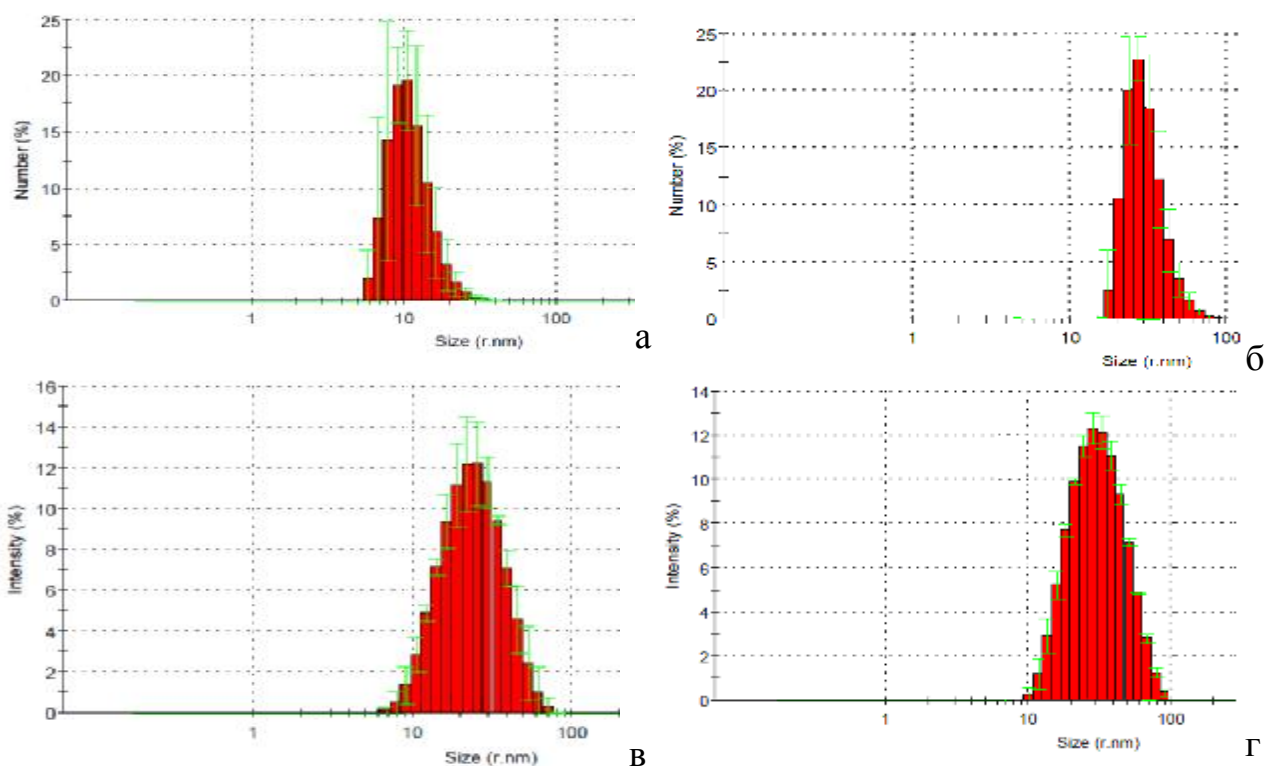


Рисунок 4.17 - Діаграми розподілу частинок за радіусами  $\text{Eu}(\text{mphrd})_3$  (а,в),  $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$  (б,г) в розчині  $\text{CHCl}_3$ .

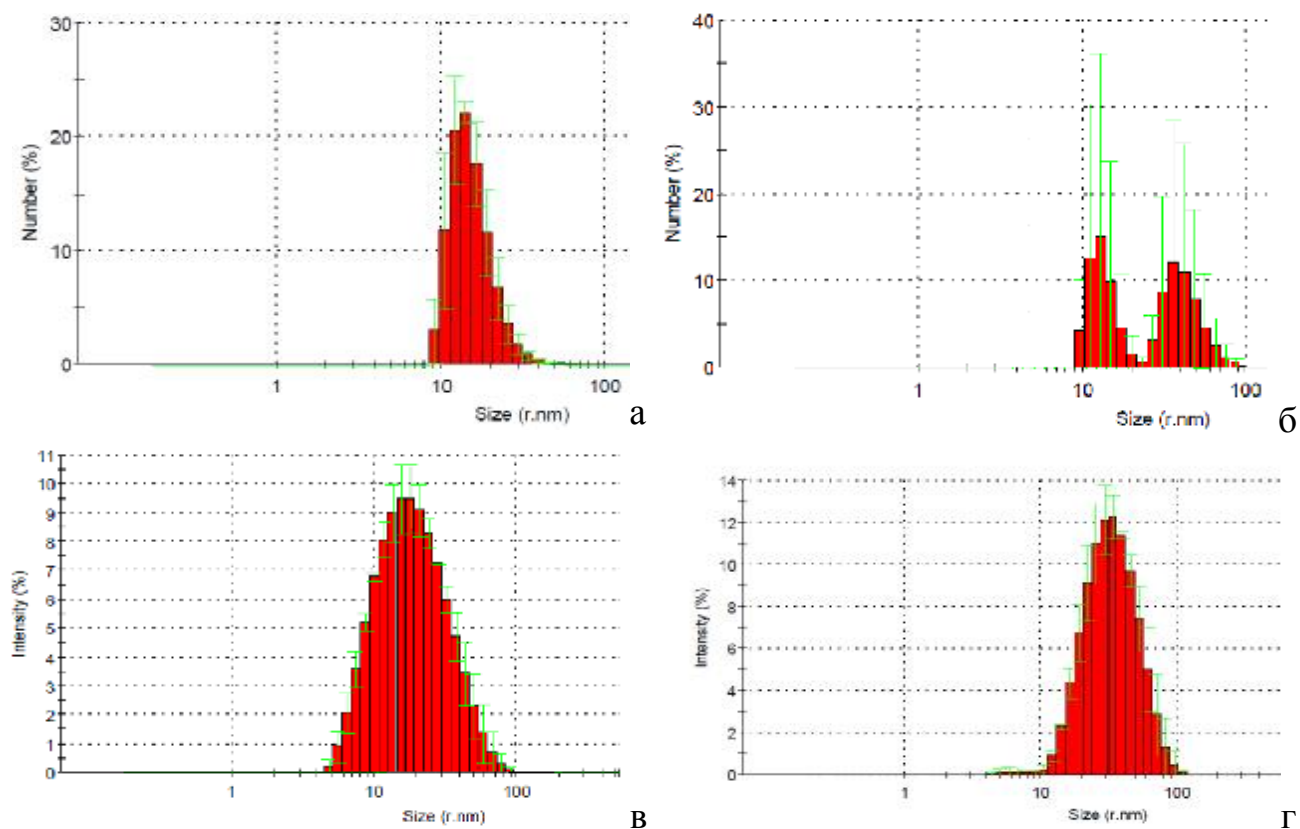


Рисунок 4.18 - Діаграми розподілу частинок за радіусами  $\text{Eu}(\text{mphrd})_3$  (а, в),  $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$  (б, г) в розчині ДМФА

Виходячи з рис 4.17, 4.18 видно, що для всіх синтезованих сполук, не залежно від розчинника, в системах переважають наночастинки, причому їх розподіл за фракціями незначний. Але в розчині хлороформу розмір частинок мономерного комплексу та металополімеру становить 25 і 65 нм відповідно (рис. 4.17, а, б) і система є монодисперсною, оскільки переважна більшість часток мають однаковий розмір, в той час як в розчині ДМФА (рис. 4.18, а, б) частинки мають більший розмір ~35 нм ( $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ ) та ~80 нм ( $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ ). Крім того, у розчині ДМФА система є бідисперсною, що може ускладнювати одержання однорідних плівок, оскільки відомо, що частинки різного розміру мають різну інтенсивність розсіяння світла, а відповідно і різні властивості.

Шляхом заміни розчинника вдалося укрупнити частинки дисперсної фази, що можна використати в подальшому на практиці (рис. 4.19). До розчину мономерного комплексу Європію у хлороформі послідовно вносили невеликі порції ДМФА. На першому етапі спостерігалось незначне укрупнення частинок, проте, коли кількість ДМФА перевищила кількість  $\text{CHCl}_3$ , розмір частинок збільшився майже в 10 разів.

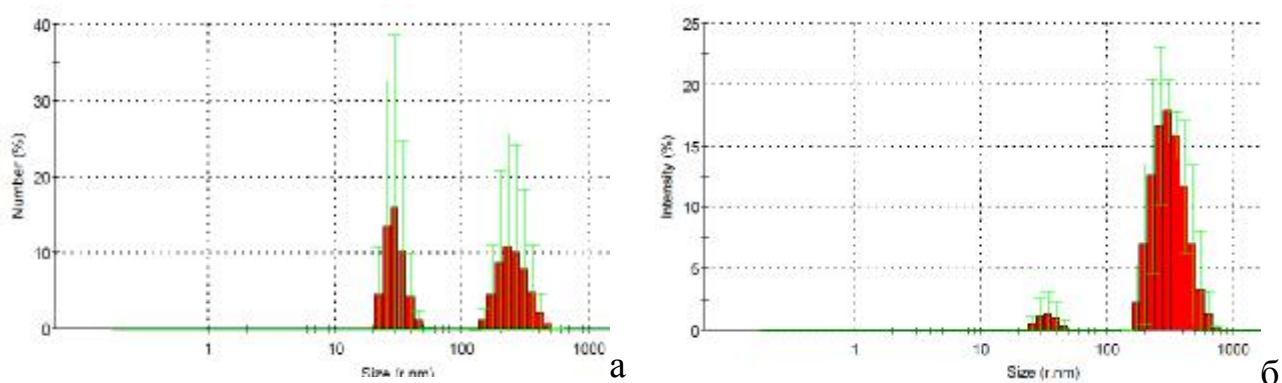


Рисунок 4.19 - Діаграми розподілу частинок за радіусами  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  в розчині  $\text{CHCl}_3$ : ДМФА=30:70.

Такий результат дозволяє шляхом заміни розчинника у системі керувати розміром частинок, що, в свою чергу, впливатиме на властивості матеріалів одержаних на основі даних сполук.

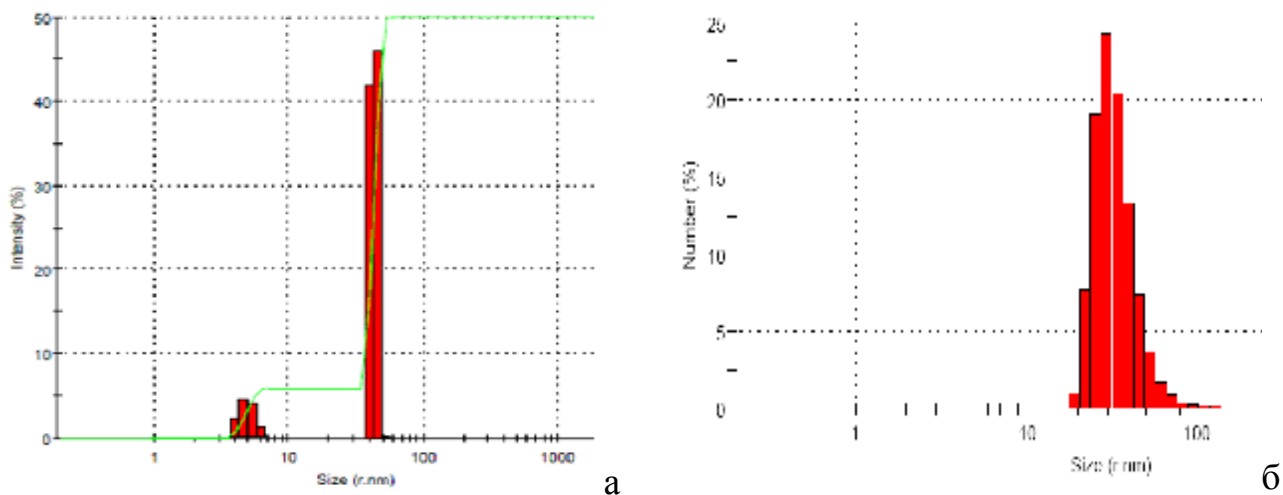


Рисунок 4.20 – Діаграми розподілу частинок за радіусами  $\text{Sm(mphpd)}_3$  (а) та  $[\text{Sm(mphpd)}_3]_n$  (б) в розчині  $\text{CHCl}_3$ .

Діаграми розподілу металокомплексу та полімеру самарію аналогічні до діаграм розподілу комплексів європію, проте розмір часток самарійвмісних сполук трохи менший - у розчина ДМФА розмір частинок мономерного комплексу становить 25 нм, а полімерного – 60 нм (рис.4.20).

Слід відзначити, що системи на основі самарієвих комплексів (як мономера, так і полімера) характеризуються монодисперсністю, хоча у випадку  $\text{Sm(mphpd)}_3$  є 12% дрібніших частинок з розмірами ~10 нм, а у випадку полімеру система практично монодисперсна, що відповідає 99,8% частинок вказаного розміру.

В табл. 4.11 наведено середній розмір наночастинок синтезованих сполук  $\text{Sm(III)}$  та  $\text{Eu(III)}$  з метакроїлацетофеноном в залежності від розчинника по їх відношенню до об'єму фази. Як видно з даних табл.4.11, в усіх досліджуваних системах переважають наночастинок, причому розподіл часток за фракціями не дуже великий. Це позитивний момент, оскільки переважна більшість частинок в системі мають однаковий розмір, а значить і однакові властивості. Проведені дослідження дають можливість припустити, що провівши спрямований синтез наночастинок в залежності від розчинника і дотримуючись всіх умов полімеризації (індивідуально для кожного іона лантаніду залежно від

електронної будови), можна отримувати як моно-, так і полідисперсну систему виходячи з практичних потреб.

Таблиця 4.11 – Розмір наночастинок сполук Sm(III) та Eu(III) з mphpd в розчинах хлороформу та ДМФА.

Комплекс	Середній розмір частинок, нм	Розчинник	Кількість, %
mphpd	257	ДМФА	40
	39		60
mphpd	95	CHCl <sub>3</sub>	12
	30		88
Sm(mphpd) <sub>3</sub>	30	ДМФА	88
	~10		12
[Sm(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	60	ДМФА	99,8
[Sm(mphpd) <sub>3</sub> Styrol] <sub>n</sub>	194	ДМФА	99,7
Eu(mphpd) <sub>3</sub>	25	хлороформ	96
	>100		4
Eu(mphpd) <sub>3</sub>	35	ДМФА	100
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	65	хлороформ	100
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	80	ДМФА	100
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> (Phen)] <sub>n</sub>	185	хлороформ	88,8
	>200		11,2
[Eu(mphpd) <sub>3</sub> (Phen)] <sub>n</sub>	200	ДМФА	99,3

Розмір частинок для полімерів звичайно більший, ніж для мономерів, що пов'язано з молекулярною масою комплексів та особливостями їх геометричної будови. У полімері мономерні ланки з'єднані в довгі ланцюги. У них немає свободи 3D незалежного трансляційного руху, тому для полімерних систем властива низька ентропія, і тому такі системи є більш впорядкованими порівняно з мономерними системами та здатні до самоорганізації. Якщо полімер знаходиться у вигляді клубка - його розмір близько 100 нм, якщо згортається в

більш щільну глобулу - розмір частинок зменшується. У випадку змішанолігандного полімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3(\text{Phen})]_n$  та кополімеру  $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3\text{Styrol}]_n$  розмір частинок значно більший ніж  $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$  (~200 нм), для них властива клубкова будова, що обумовлено стеричним фактором - об'ємною структурою хелатного вузла.

Отримані результати стосовно нанорозмірності сполук самарію та європію з mphpd свідчать про можливість використання обох розчинників в якості дисперсійного середовища. Дослідження показали, що в розчині хлороформу у випадку мономерних метало комплексів розмір частинок складає близько 25-30 нм, а для металополімерних комплексів - 80 нм. Ймовірно, що в якості розчинника, для осадження тонких однорідних плівок з розчинів оптимально підходить хлороформ, оскільки даний розчинник дозволяє одержувати монодисперсні ультрамікрогетерогенні системи.

Всі синтезовані металокомплекси та полімери на їх основі (як в порошкоподібному стані, так і у вигляді плівок) були досліджені методом електронної мікроскопії для підтвердження їх нанорозмірності та встановлення рівномірного розподілу металу в полімерній матриці (рис.4.21 - 4.23). Привертає увагу відмінність в мікрофотографіях мономерів і металополімерів.

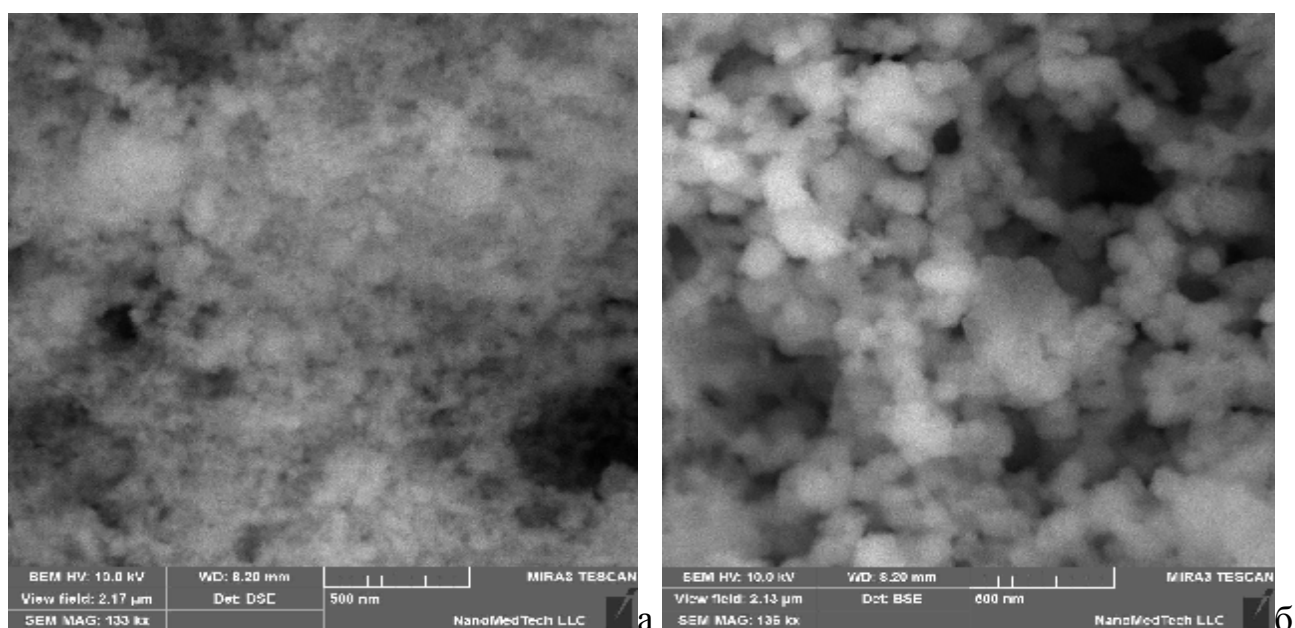


Рисунок 4.21 – SEM-мікрофотографії комплексів  $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$  (а) та  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  (б), масштабна мітка 500нм.



Як видно з мікрофотографій, мономерні та полімерні комплекси суттєво відрізняються, але є подібність між полімерами з різними  $\beta$ -дикетонатними лігандами. Металокомплекси мають розміри частинок 10-40 нм, при чому частинки мають сферичну форму з невеликим ступенем агломерації. Крім того слід відмітити, що одержані сполуки мають однорідний хімічний склад. Для металополімерів з  $\text{m}^{\text{r}}\text{h}^{\text{r}}\text{p}^{\text{d}}$  помітне їх чітке агломування та структурування. Розміри сферичних наночастинок знаходяться в межах 50-100 нм. Структура полімерів є значно впорядкованішою.

Для металополімерів властиво утворення сітчастих структур, зшитих полімерів, що обумовлює їх погану розчинність. З метою запобігання цьому процесу необхідно корегувати умови полімеризації, зокрема концентрацію, температуру та розчинник. Проведені дослідження показали, що проведення реакції полімеризації при невисоких концентраціях дозволяє одержувати полімери з невеликою довжиною ланцюга, що забезпечує добру розчинність полімеру в хлороформі та ДМФА, проте високі концентрації мономеру в реакційній суміші приводять до отримання полімера з довгим розгалуженим ланцюгом, який не розчиняється в органічних розчинниках.

Оскільки одним із завдань дослідження є синтез нових матеріалів, які можуть бути використані в якості органічних шарів в електролюмінесцентних пристроях, необхідною умовою є одержання однорідних плівок на їх основі. У зв'язку з цим методом електронної мікроскопії було проаналізовано плівку та порошкоподібний зразок  $[\text{Eu}(\text{m}^{\text{r}}\text{h}^{\text{r}}\text{p}^{\text{d}})_3]_n$ . (рис.4.22) Останній був отриманий переосадженням комплексу з хлороформу.

Як свідчить аналіз мікрофотографій (рис.4.22 а, б), порошок полімеру європію складається з наночасток сферичної форми, розмір яких становить близько 50 нм. Тобто, одержана система є нанодисперсною. Як відомо, електроннограми дозволяють в певному наближенні, розрахувати параметри ґратки, тобто встановити симетрію комплексів. На жаль, у зв'язку з відсутністю програмного забезпечення, для синтезованих сполук точні розрахунки не проводились, проте за виглядом електроннограми (за чіткістю ліній) (рис. 4.22, г).

можна однозначно говорити про рентгеноаморфність синтезованих металополімерів.

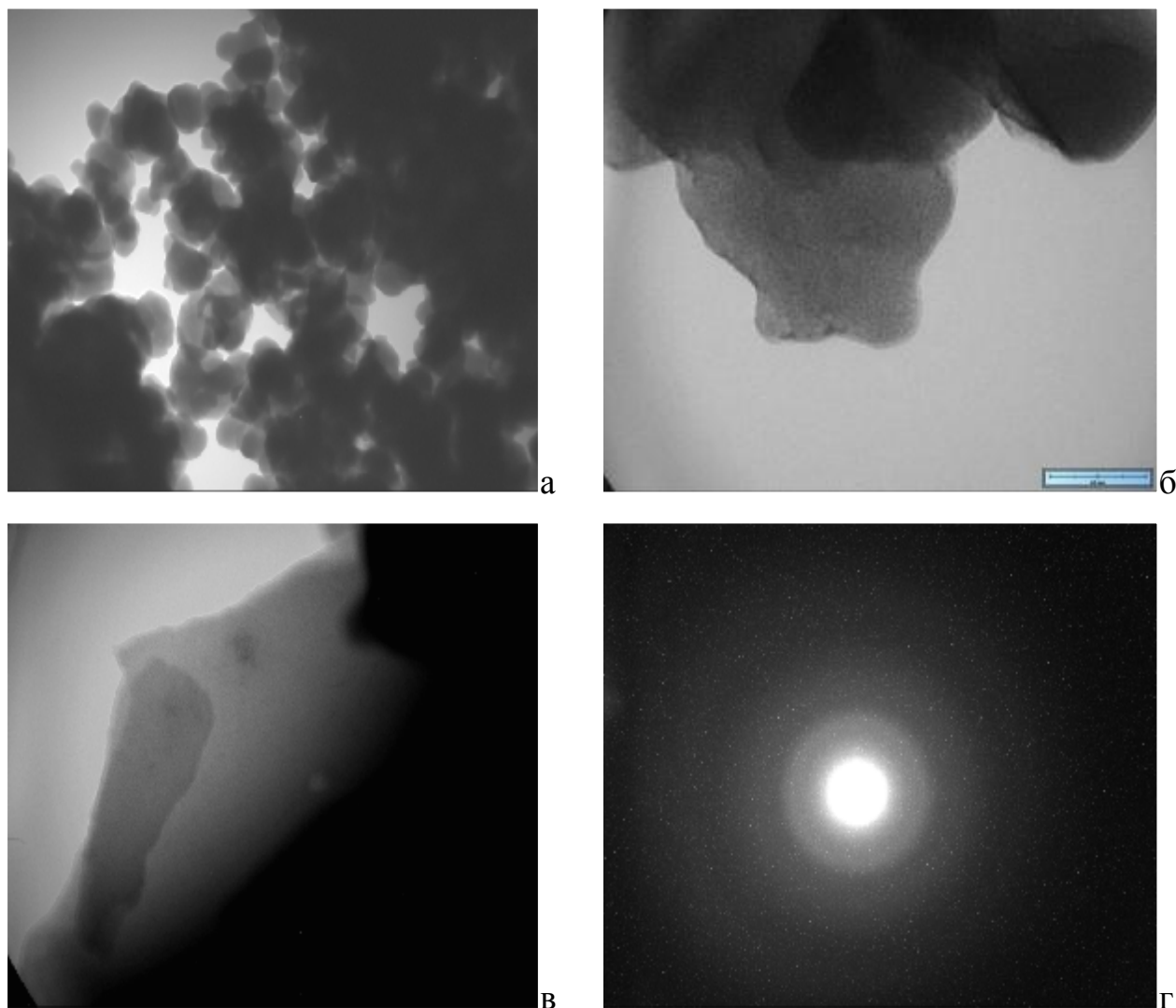


Рисунок 4.22 – TEM-мікрофотографії порошку (а,б), плівки (в) та електронограма (г)  $[\text{Eu}(\text{mhpd})_3]_n$ ,  $U=150$  кВ, масштабна мітка – 50нм.

Як було сказано вище, комплекси  $\text{Eu}(\text{III})$  та  $\text{Sm}(\text{III})$  на основі диметилгептендіону є олігомерними сполуками, що також знаходить своє відображення у мікрофотографіях (рис. 4.23). Аналіз мікрофотографій свідчить про нанорозмірність обох синтезованих комплексів: нано-частинки мають сферичну форму та досить дрібний розмір ( $\sim 50$  нм для  $\text{Eu}(\text{dmhpd})_m$ , 50-70 нм для  $\text{Sm}(\text{dmhpd})_m$ ). Крім того слід відмітити, що одержані сполуки мають однорідний хімічний склад. При цьому на мікрофотографіях для  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$ , на відміну від

$\text{Ln}(\text{mphd})_3$ , помітна більша агломерація частинок, що властиво олігомерним сполукам.

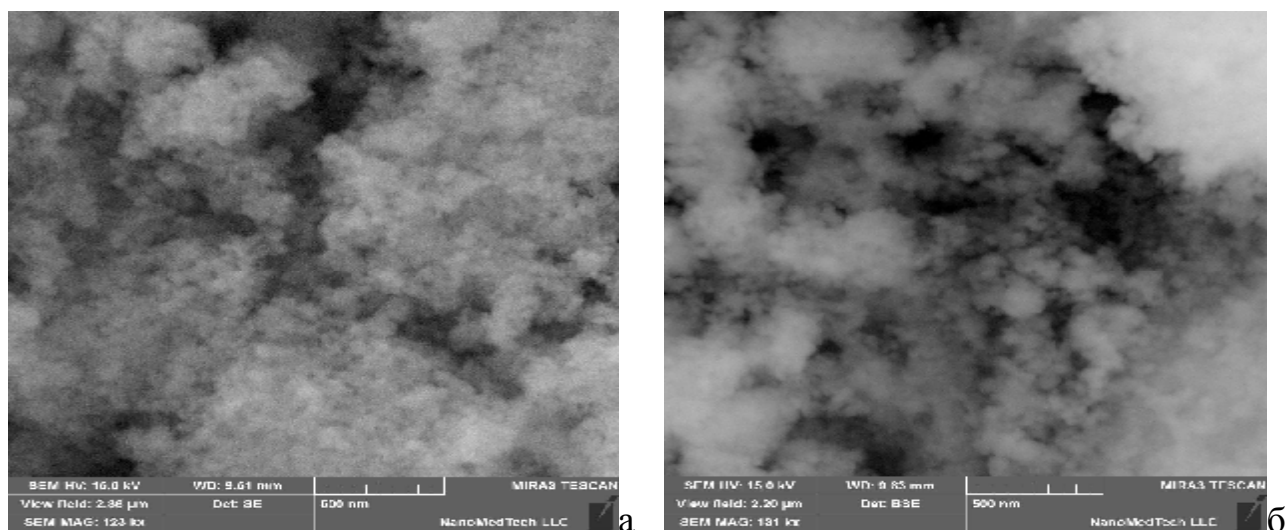


Рисунок 4.23 – SEM-мікрофотографії сполук Eu (а) Sm (б) з диметилгептендіоном, масштабна мітка 500нм.

Утворення таких неупорядкованих структур можливо обумовлено самочинною олігомеризацією ліганду та продовженням процесу олігомеризації при синтезі металокомплексів. Олігомерні лантанідні комплекси з диметилгептендіоном не можуть бути використані в якості емісійних шарів в органічних електролюмінісцентних пристроях, оскільки мають погану розчинність, що не дозволяє одержати розчини певної концентрації, та нерівномірний розподіл металу в полімерній матриці та досить низьку концентрацію металу (5,7%).

#### 4.4. Висновки до розділу 4.

Одержано металополімери Eu(III) та Sm(III) шляхом радикальної гомополімеризації та кополімеризації синтезованих мономерних комплексів зі стиролом та вінілкарбазолом. Досліджено кінетику радикальної полімеризації ненасичених  $\beta$ -дикетонатів самарію та європію. Показано, що швидкість полімеризації комплексів європію вища ніж самарію, що ймовірно обумовлено електронною будовою іону металу.

Дослідження одержаних металополімерів показали, що при полімеризації будова координаційного поліедру залишається незмінною, а результати хімічного аналізу свідчать про утворення однорідних за хімічним складом металополімерів.

Для всіх синтезованих металополімерів були записані спектри люмінесценції в розчині, в твердому стані та в плівках. Встановлено зростання інтенсивності люмінесценції для полімерних комплексів у порівнянні з мономерними. Аналіз спектрів люмінесценції при 77К та електронних спектрів поглинання дозволив встановити симетрію найближчого координаційного оточення враховуючи Штарківське розщеплення ліній та співставлення з літературними даними. Показано, що для металополімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$  властива висока симетрія  $C_{3v}$ , що відповідає координаційному поліедру - двохшапкова тригональна призма.

Для змішанолігандного металополімеру  $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3\text{Phen}]_m$  властива нижча симетрія найближчого координаційного оточення - ромбічна симетрія. Аналогічна картина спостерігається для різнолігандних кополімерів. Включення фенатроліну в найближче координаційне оточення обумовлює додаткове розщеплення спектральних ліній, що, в свою чергу, пов'язано зі зниженням симетрії комплексу. Зменшення інтенсивності люмінесценції у ЗЛК обумовлено екрануванням молекулами фенатроліну випромінюючих центрів іону лантаніду в полімерній матриці.

Інтенсивність люмінесценції металополімерів самарію є нижчою ніж європію, що обумовлено утворенням комплексів нижчої симетрії, а також тим, що резонансний рівень  $^4G_{5/2}$  іону самарію складається з великого числа основних підрівнів, що також може бути поясненням факту зниження люмінесценції в полімерах порівняно з металокомплексам.

Спектри люмінесценції полімерних комплексів європію в твердому стані, в розчині та в плівках аналогічні, що свідчить про близьку будову координаційного поліедру.

Методом динамічного розсіювання показано, що всі одержані дисперсні системи в розчинах ДМФА та хлороформує нанорозмірними з рівномірним розподілом дисперсної фази в дисперсійному середовищі. Показано, що оптимальним розчинником для одержання тонких однорідних плівок шляхом осадження з розчину є хлороформ. Метод електронної мікроскопії (ТЕМ) підтвердив рівномірний розподіл лантаніду в полімерній матриці. Записані електроннограми свідчать про рентгеноаморфність одержаних металополімерів.

Результати проведених досліджень свідчать про можливість застосування синтезованих полімерних комплексів як прекурсорів органічних шарів при створенні планарних гетероструктур.

## РОЗДІЛ 5

### МЕТАЛОРГАНІЧНІ СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧІ ПЛАНАРНІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ $\beta$ -ДИКТОНАТІВ Sm (III) ТА Eu (III)

Дослідження фото- та 4-*f* люмінесценції металополімерів Eu(III) та Sm(III) свідчать про можливість їх використання як органічних шарів в електролюмінісцентних пристроях, зокрема для створення електролюмінісцентних органічних світлодіодів. Світлодіод – це напівпровідниковий пристрій, у якому відбувається перетворення електричної енергії у світлову внаслідок перебігу процесу електролюмінесценції (люмінесценції середовища, що виникає при проходженні крізь нього електричного струму). В розділі 1 було описано загальні принципи будови OLED та його конструювання.

В даному розділі наведено результати по створенню органічних світловипромінюючих планарних гетероструктур (ОСПГ) – багат шарових напівпровідникових конструкцій з товщиною, яка на декілька порядків менша за їх лінійні розміри. У якості випромінюючих шарів були використані металополімери  $[Ln(mphpd)_3]_n$ , ( $Ln=Eu, Sm$ ),  $[Sm(mphpd)_3 \times nVK]_n$ ,  $[Sm(mphpd)_3 \times nStyrol]_n$ .

#### 5.1 Виготовлення електролюмінісцентного пристрою.

Перший етап роботи включав виготовлення підкладок.

В якості підкладок використовувалося скло товщиною 1 мм з нанесеним на ньому шаром ІТО товщиною 150–300 Å, яке нарізали на квадрати розміром 25x25 мм<sup>2</sup>. Після цього проводилось створення топологічного малюнку анодів з ІТО (рис.5.1.) методом контактної фотолітографії: нанесення фоторезисту на поверхню ІТО, висушування фоторезисту, експонування малюнку через

фотошаблон за допомогою УФ-світла, проявлення та задублювання фоторезисту, проведення травлення у соляній кислоті, видалення фоторезисту.

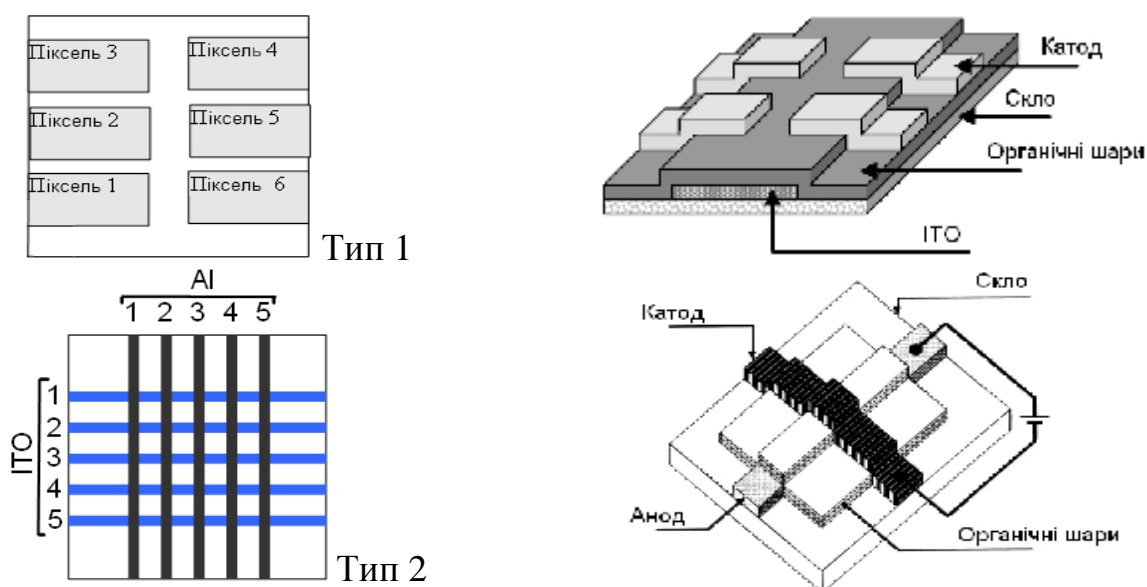


Рисунок 5.1 - Топологія анодних та катодних шарів використаних у роботі ОСПГ та схема, що ілюструє будову пікселів у кожній структурі.

Наступним етапом, від якості проведення якого суттєво залежить подальша робота пристрою, є *очистка поверхні аноду*, яка включає 4 стадії.

- 1) Безпосередньо після виконання фотолітографії підкладки ретельно відмивали дистильованою водою, після чого проводили хімічну обробку зразків сумішшю ДМФА:моноетаноламін=1:1 при температурі 60<sup>0</sup>С впродовж 30 хв.
- 2) Підкладки при температурі 45<sup>0</sup>С послідовно обробляли в ультразвуковій ванні по 15 хвилин в ацетоні та ізопропанолі. Після кожного етапу зразки висували стиснутим повітрям.
- 3) Оброблені таким чином зразки на кілька годин поміщали в бокс, наповнений сухим азотом, для остаточного усунення залишкових кількостей розчинників.
- 4) Після цього проводили нанесення наступних шарів, а саме вакуумне нанесення НТЛ та полімерного металокомплексу, або тільки полімерного металокомплексу в залежності від запланованої структури пристрою.

Нанесення органічних плівок та виготовлення катоду.

У якості транспортних шарів дірок використовували суміш PEDOT:PSS та полівінілкарбазол (рис.5.2).

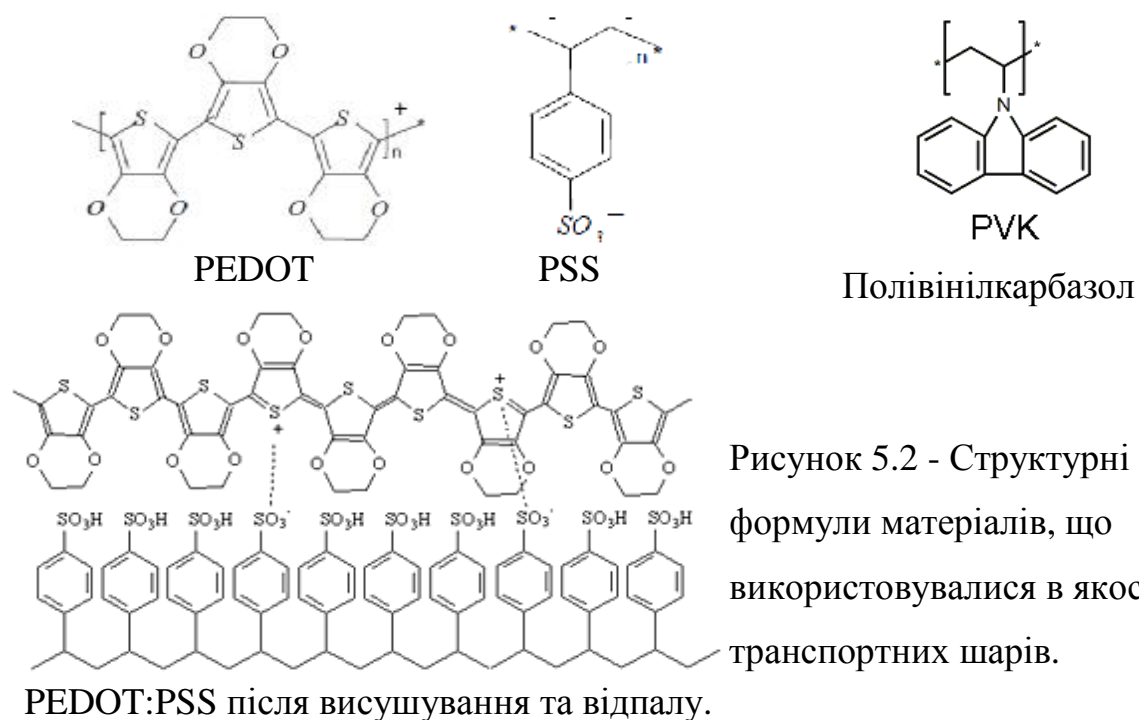


Рисунок 5.2 - Структурні формули матеріалів, що використовувалися в якості транспортних шарів.

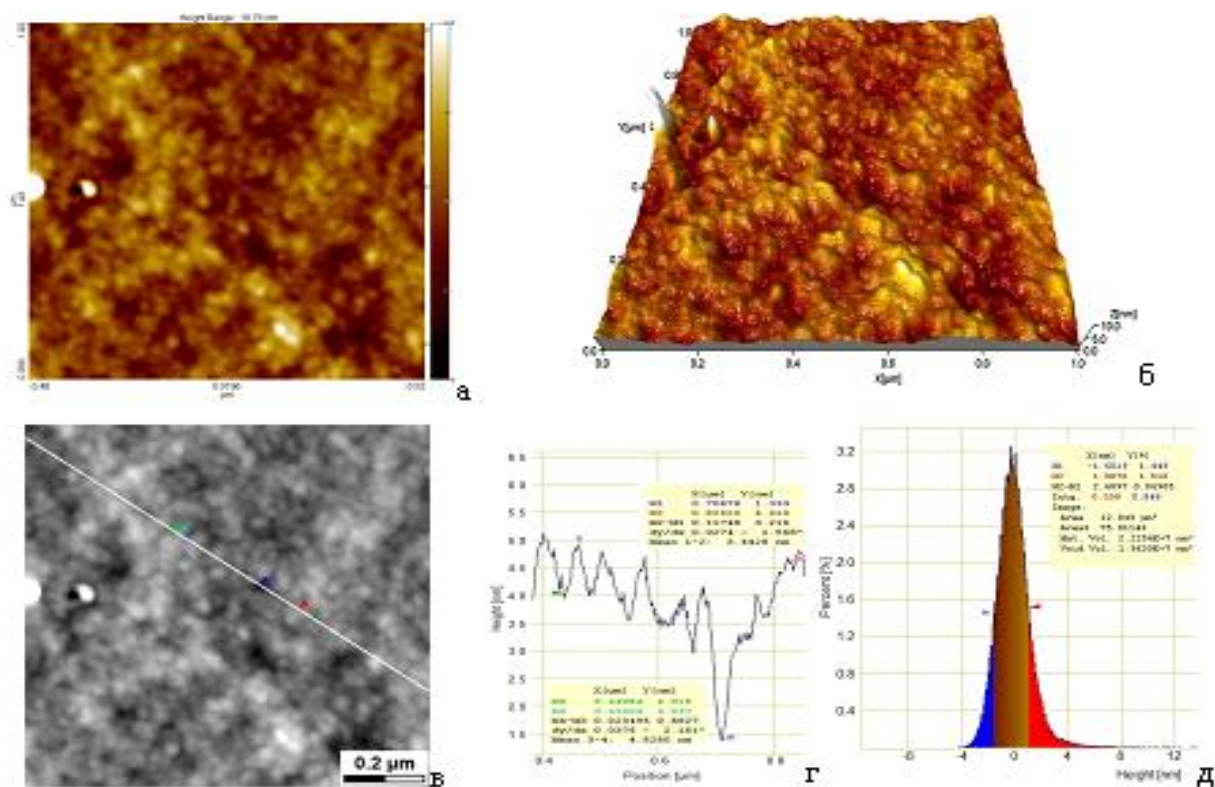


Рисунок 5.3 - Зображення ділянки поверхні PEDOT:PSS: плоске (а), тривимірне (б), числові характеристики перетину (в) зі значеннями висоти рельєфу ділянки поверхні PEDOT:PSS (г) та статистичний розподіл висот рельєфу (д) [181].



Дослідження морфології поверхні шару PEDOT:PSS методом скануючої мікроскопії атомних сил (рис.5.3) показали, що шар має нерівність поверхні на рівні 3 нм, що є цілком задовільним для виготовлення якісних планарних гетероструктур з товщинами шарів 20 - 50 нм. [181].

Водний розчин суміші PEDOT:PSS об'ємом 250 мкл наносили методом спін-коатингу (рис.5.4). Розчин розподіляли по нерухомій підложці, зафіксованій на утримувачі за допомогою вакууму, після чого здійснювали розкручування зі збільшенням швидкості обертання: 500об/хв. – 10сек.; 800об/хв – 30хв; 1000об/хв – 30хв. Підкладки з одержаними плівками товщиною ~30-50 нм прожарювали при температурі 100<sup>0</sup>С протягом 1 години у герметичному боксі в атмосфері азоту для утворення поперечних зв'язків між ланцюгами полімерів PEDOT та PSS. Це забезпечувало стійкість плівки до розчинника при нанесенні наступного шару.

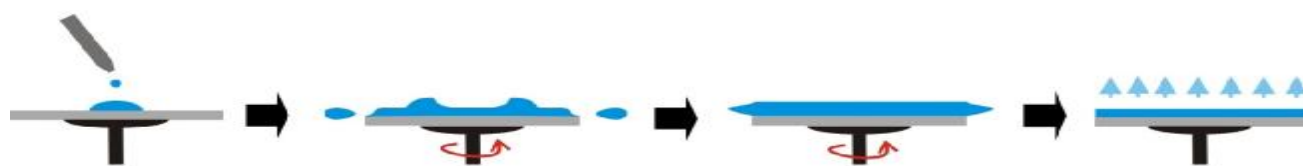


Рисунок 5.4 - Схематичне зображення методу спін-коатингу

Нанесення наступного шару – розчину емітера, в якості якого був використаний один з наведених вище металополімерів, здійснювали методом спін-коатингу в тому ж герметичному боксі, наповненому азотом. Розчини полімерів готували у хлороформі, Підбір розчинника здійснювали з урахуванням розчинності металополімеру, а також розчинності транспортного шару PEDOT:PSS або PVK (матеріалу транспортного шару), так, щоб поверхня НТЛ залишалася неушкодженою. Виготовлені розчини наносили на поверхню PEDOT:PSS або PVK. Плівки комплексів наносили з розчинів різних концентрацій ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  М) виливанням 400 мкл розчину на підкладку, що оберталася зі швидкістю 1000 об/хв. Слід зазначити, що нанесення КС методом спін-коатингу не лише полегшує процес виготовлення плівки, а і запобігає

руйнуванню люмінесцентного матеріалу, яким часто супроводжується термічне випаровування у вакуумі.

Катод наносили шляхом магнетронного напилення металу. В якості матеріалу катоду був обрано алюміній. Напилення здійснювали на вакуумній установці ВУП-5М у середовищі аргону під вакуумом  $8 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. Діаметр мішені 40 мм, робоча напруга - 400 В, струм магнетрона - 200 мА, час нанесення металу - 10 хв. Для створення необхідного топологічного малюнку металевого катоду під час напилення використовувалась металічна тіньова маска.

## 5.2. Електролюмінісцентні характеристики планарних гетероструктур.

На основі синтезованих металополімерів та кополімерів європію та самарію було виготовлено одношарові - (ITO/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al), двошарові - (ITO/PVK/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al, ITO/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al, ITO/PEDOT:PSS/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al; ITO/PEDOT:PSS/{[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[Styrol]<sub>m</sub>}/Al та трьохшарові (ITO/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/PVK/Al, ITO/PEDOT:PSS/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/PVK/Al) планарні гетероструктури (рис. 5.5) та записано їх вольт-амперні характеристики (ВАХ) та спектри електролюмінесценції (ЕЛ).

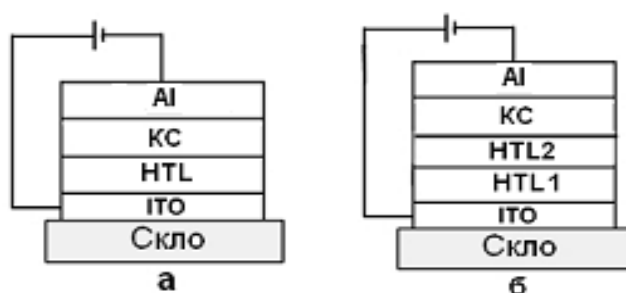


Рисунок 5.5 - Загальна схема виготовлених планарних гетероструктур:

а) два органічних шари; б) три органічних шари.

Вольт-амперні характеристики знімалися для кожного з шести пікселів пристрою, причому на кожному пікселі знімалися по декілька послідовних ВАХ для оцінки їх стабільності та відтворюваності.

У випадку одношарової гетероструктури ITO/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al інтенсивність електролюмінесценції була досить слабкою, тому спектр не вдалося записати. Для двошарових структур ITO/PVK/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al та ITO/PEDOT:PSS/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al електролюмінесценція з'являлась вже при напрузі 5,5 В і продовжувалась до 10 В.

На рис. 5.6. наведена вольт-амперна крива двошарової гетероструктури ITO/PVK/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al.

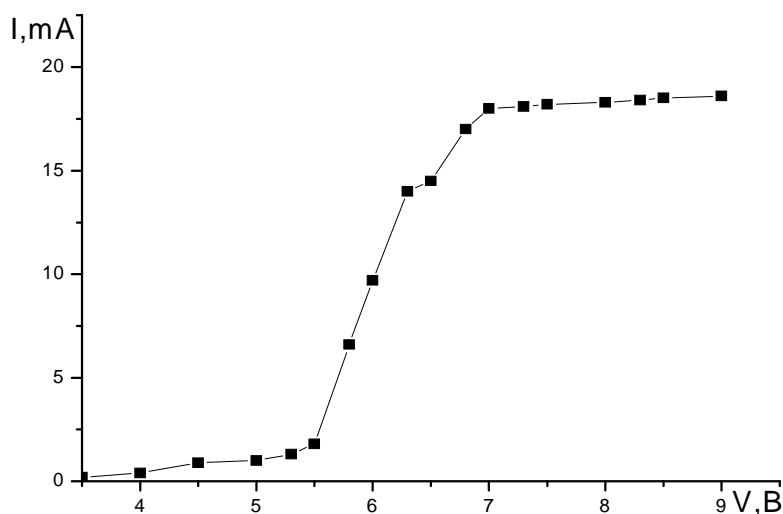


Рисунок 5.6 - Вольт-амперна крива пристрою ITO/PVK/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al, швидкість обертання підложки 1000 об/хв.

Як видно з рис.5.6., ВАХ композитного світлодіоду на основі плівки ITO/PVK/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> несиметрична і має експоненційний характер при напругах 5,5 - 7 В, що свідчить про провідність *p*-типу матеріалу активного шару.

В спектрах електролюмінесценції ITO/PVC/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al (рис.5.7), аналогічно до спектру фотолюмінесценції [Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (розділ 4, рис.4.15), спостерігаються смуги власної люмінесценції комплексів Sm(III), які відповідають переходам зі збудженого рівня <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> на мультиплети основного рівня <sup>6</sup>H<sub>j</sub>: <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> (λ=610-620 нм), <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> (λ=570-595 нм) та <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> (λ=554 нм). Проте слід відзначити батохромний зсув (25-35 нм) в спектрах ЕЛ відносно спектрів ФЛ для всіх смуг, що пов'язано з наявністю в гетероструктурі кількох люмінесцентних шарів. Крім того, в спектрах ЕЛ присутні смуги полівінілкарбазолу в області 420 – 460 нм, поява яких обумовлена випромінювальними процесами в карбазольному хромофорі PVK [182].

Розширення смуг поглинання в області 550-570 нм скоріше за все є наслідком накладання 4-*f* люмінесценції іону  $\text{Sm}^{3+}$  та ФЛ агломерованого PVK.

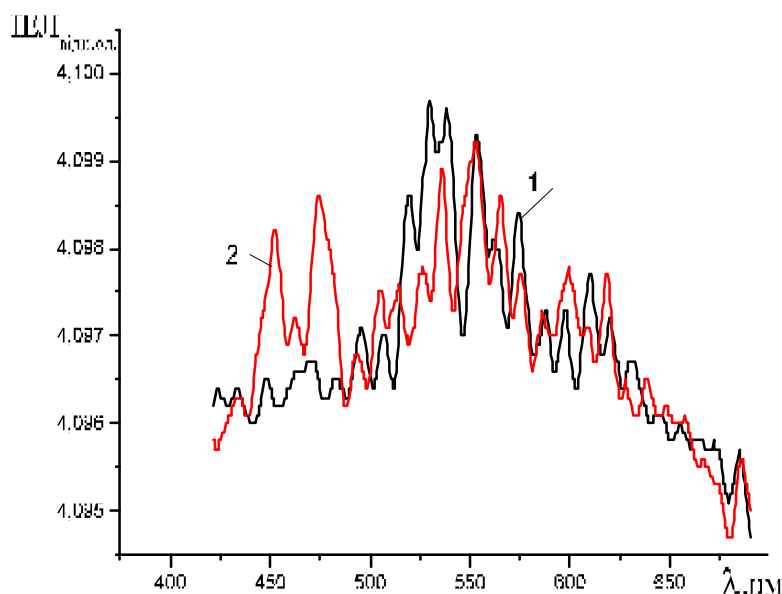


Рисунок 5.7 - Спектр ЕЛ пристрою ITO/PVK/[[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>]/Al (1) 9В-15мА; (2) 10,5В-17мА; швидкість обертання підложки 1000 об/хв.

Для підвищення ефективності електролюмінесценції даного пристрою необхідно підвищити концентрацію вихідного розчину емітера.

Двошарова структура типу ITO/PEDOT:PSS/[[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>]/Al, світитись піксель починає при 5,3 В, проте світіння поширюється лише на невелику ділянку, повного світіння пікселю не спостерігається. Такий факт ймовірно обумовлений неоднорідністю плівки, а можливо й її частковою агрегацією.

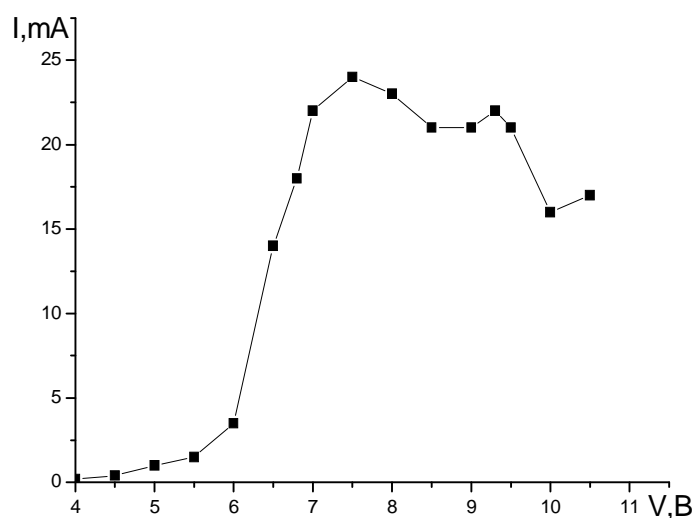


Рисунок 5.8 - Вольт-амперна крива ITO/PEDOT:PSS/[[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>]/Al (швидкість обертання підложки 1000 об/хв.).

Зважаючи на нерівномірність товщини плівки, вольт-амперна крива має складний характер, але відповідає експоненційній залежності, яка властива для  $p-n$  переходу (рис.5.8). Спектр ЕЛ ІТО/PEDOT:PSS/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al (рис.5.9) складається з сумарного спектру металополімеру самарію (531 - 657 нм) та PEDOT:PSS (444 - 493 нм). Слід відзначити, що інтенсивність ЕЛ даного пристрою зростає при збільшенні робочої напруги і густини струму.

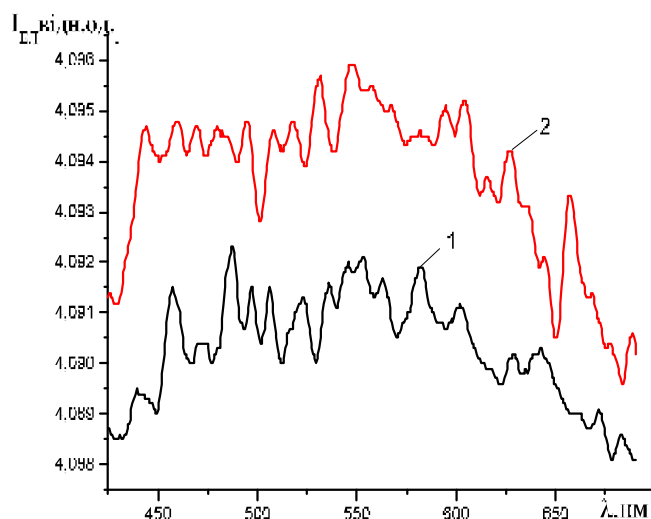


Рисунок 5.9 - Спектр електролюмінесценції пристрою ІТО/PEDOT:PSS/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al: 9 В-15 мА (1), 10,5 В- 17 мА (2); швидкість обертання підложки 1000 об/хв.

Для європій-вмісного двошарового пристрою ІТО/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al вольт-амперна крива має класичний експоненційний характер (рис.5.10)

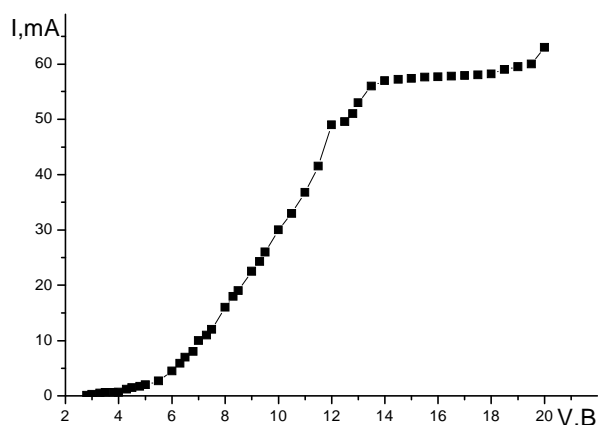


Рисунок 5.10 - Вольт-амперна крива ІТО/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al, швидкість обертання підложки 1000 об/хв.

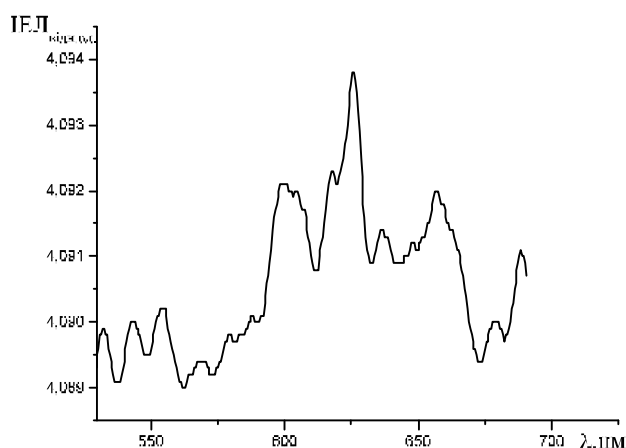


Рисунок 5.11 - Спектр електролюмінесценції пристрою ІТО/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al (21,4В-64мА), швидкість обертання підложки 1000 об/хв.

Світіння пікселя в структурах ITO/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al починається при напрузі U 5,5 В та невисокої густині протікаючого струму (I). Зі зростанням напруги спостерігається інтенсивне розгорання пікселя червоним кольором, що характерно для сполук Європію.

Спектр електролюмінесценції пристрою ITO/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al записано при напрузі 21,4 В (рис.5.11).

У структурі з активними шарами [Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>:PEDOT:PSS ЕЛ обумовлена випромінюванням як іону Європія, так і світінням органічної частини, причому інтенсивність світіння в червоній області помітно вище в порівнянні з короткохвильовою ( $I_{626}/I_{555} \sim 1,0$ ). Як видно з рис. 5.11, у спектрі ЕЛ двошарової гетероструктури ITO/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al присутні інтенсивні смуги, які відповідають електро-дипольним переходам іону Європія  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ):  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (600 нм),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (615, 626 нм)  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  (656 нм). Порівняно зі спектрами фотолюмінесценції металополімеру [Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, (розділ 4, рис. 4.10) смуги випромінювання зазнають невеликого батохромного зміщення, що обумовлено накладанням кількох люмінесцентних шарів. Крім того, лінії дещо уширені, що пов'язано з наявністю власної ЕЛ у провідного шару.

Двошарові планарні гетероструктури було отримано на основі кополімерів самарію з вінілкарбазолом та стиролом. У випадку гетероструктури ITO/PEDOT:PSS/{[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[PVK]<sub>m</sub>}/Al, вольт-амперна характеристика (рис. 5.11, а) взагалі не відповідає *p-n* переходу, що може бути пов'язано з відсутністю гетеропереходів між шарами, як такими, а лише переходами між ITO та PEDOT:PSS і [Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[PVK]<sub>m</sub> та Al. Слід відмітити, що проведені дослідження фотолюмінесценції такого кополімеру, також показали значно нижчу ефективність люмінесценції ніж чистого металополімеру (розділ 4, рис.4.12; 4,13) Спектр ЕЛ даного пристрою (рис.5.12, б), подібен до спектру фотолюмінесценції чистого PEDOT:PSS [154;158], проте, оскільки колір, яким світився комплекс, був слабо червоний, то можна припустити, що незначна ЕЛ для даної структури все ж такі має місце.

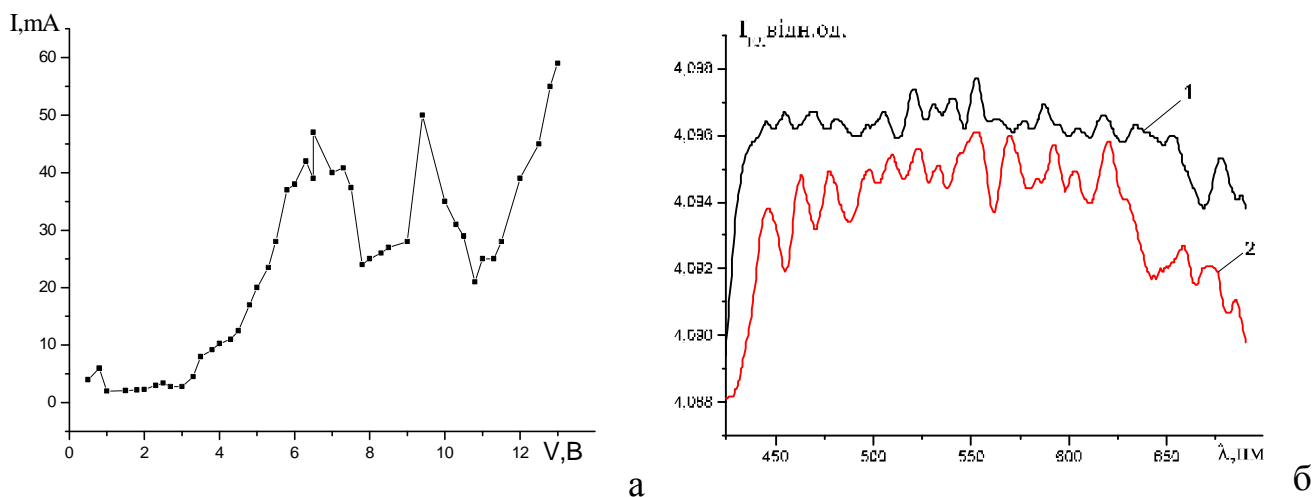


Рисунок 5.12 - Вольт-амперна крива (а) та спектр електролюмінесценції (б) пристрою ITO/PEDOT:PSS/{[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[PVC]<sub>m</sub>}/Al, швидкість обертання підложки 1000 об/хв.; (1) 10,5В; 10mA; (2) 8,5В; 8mA.

Інша картина спостерігається у випадку кополімеру самарію зі стирилом (рис.4.12, а, б) що також узгоджується з попередніми дослідженнями фотолюмінесценції (розділ 4, рис.4.15). Піксель засвічується при 5-7 В, але немає відтворюваності для кожного із шести пікселів, що, очевидно, пов'язано з нерівномірною товщиною плівки, а також частковим витиранням алюмінієвого шару при підключенні контактів.

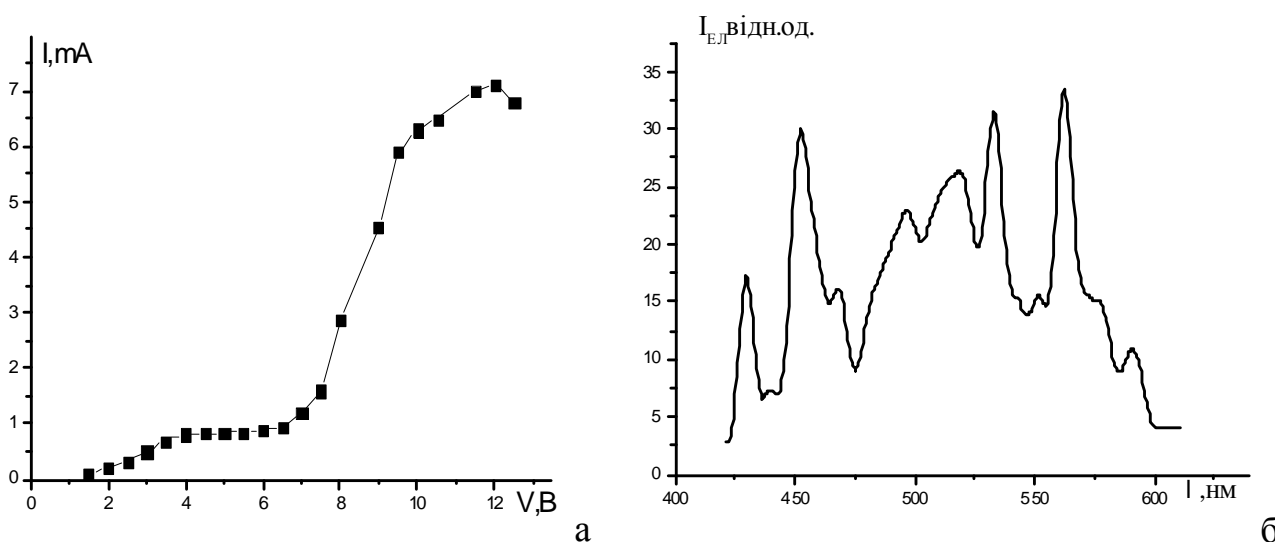


Рисунок 5.13 - Вольт-амперна крива (а) та спектр електролюмінесценції (б) пристрою ITO/PEDOT:PSS/{[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[Styrol]<sub>m</sub>}/Al, 10,2 В-7 mA, швидкість обертання підложки 1000 об/хв.

Не зважаючи на те, що ВАХ (рис. 5.13, а) має не класичну форму, спектр ЕЛ (рис.5.13, б) досить чіткий, з високою яскравістю. Інтенсивна ЕЛ для даного пристрою спостерігалась в червоній області при  $\lambda = 533$  нм та  $\lambda = 562$  нм, що відповідає емісії кополімерного шару. Крім того, в області спектру 420-470 нм ( $\lambda = 429$  та  $\lambda = 452$  нм) з'являються досить інтенсивні емісійні смуги, обумовлені екситонною люмінесценцією PEDOT:PSS. Проте, ЕЛ не охоплює основного максимального по інтенсивності переходу  $\text{Sm}^{3+}$  ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ,  $\lambda \sim 645$  нм), що вимагає відтворення даного результату з метою розширення діапазону .

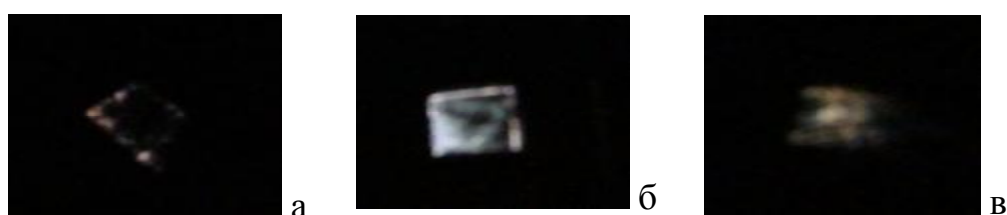


Рисунок 5.14 – Фотографії випромінювання зразків для комплексів самарію: ITO/PEDOT:PSS/[ $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ ]/Al (а), ITO/PVK/[ $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ ]/Al (б), ITO/PEDOT:PSS/[ $[\text{Sm}(\text{mphpd})_3]_n$ ][Styrol] $_{m}$ ]/Al (в)

На рис. 5.14 зображено фотографії, які підтверджують наявність світіння комплексів самарію. Як видно з наведених даних, у більшості випадків вольт-амперні характеристики зразків не є експоненціальними залежностями, які характерні для  $p$ - $n$  переходу. Крім того, одержані залежності не відтворюються в межах одного пристрою, але мають досить високу відтворюваність при проведенні послідовних вимірювань одного пікселя. Це може вказувати на неоднорідність плівок металополімерних комплексів по товщині та електропровідності, що, в свою чергу, може бути обумовлено високою швидкістю випаровування хлороформу. Значні дефекти плівки можуть бути викликані різною товщиною плівок. Позбавитися цих недоліків (покращити однорідність товщини та електропровідності плівки) можна введенням до речовини робочого шару полімерів з високими електропровідними характеристиками, наприклад полі- $N$ -вінілкарбазолу та заміною розчинника. Великі значення сили струму через структуру пояснюються відносно великою



площею пікселя (приблизно 40 мм<sup>2</sup>) та великою електропровідністю електролюмінесцентного шару. Таку високу електропровідність можна пояснити кількома ймовірними причинами – не суцільний або тунельно тонкий ЕЛ шар, внаслідок чого виникає наскрізна провідність між катодом та транспортними шарами дірок, а при цьому електричний струм не приймає участі у збудженні електролюмінесценції комплексних сполук.

### 5.3 Висновки до розділу 5.

На основі синтезованих металополімерів та кополімерів європію та самарію було виготовлено одно- (ITO/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al), дво- (ITO/PVK/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al, ITO/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al, ITO/PEDOT:PSS/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/Al; ITO/PEDOT:PSS/{[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[Styrol]<sub>m</sub>}/Al) та трьохшарові (ITO/PEDOT:PSS/[Eu(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/PVK/Al, ITO/PEDOT:PSS/[Sm(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/PVK/Al) планарні гетероструктури та записано їх вольт-амперні характеристики та спектри електролюмінесценції. Проведене дослідження свідчить про те, що при правильному підборі провідних шарів, оптимальній концентрації, однакової товщині плівки дані сполуки можуть бути використані, як емісійні шари в органічних електролюмінесцентних діодах.

Сконструйовані планарні гетероструктури ITO/PEDOT:PSS/[Ln(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/PVK/Al, Ln = Sm, Eu, для котрих спостерігалася електролюмінесценція при напругах 21 - 22В.

## ВИСНОВКИ

У роботі розв'язана важлива науково-практична проблема щодо цілеспрямованого синтезу комплексів та металополімерів Sm(III) і Eu(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами, що надає можливість одержання на їх основі нових нано-матеріалів з люмінесцентними властивостями.

1. Вперше синтезовано 15 нових монометальних та змішанолігандних комплексів самарію(III) та європію(III) з ненасиченими  $\beta$ -дикетонами (метакроїлцетофенон, диметилгептендіон) та фенатроліном загального складу  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot \text{Phen}$  та  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$ . Встановлено будову координаційного поліедру в твердому стані і в розчинах. Показано, що в комплексах  $\beta$ -дикетонатні ліганди координовані до іонів лантанідів бідентатно-циклічно.

2. Показано, що у комплексах  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$  із зростанням порядкового номера лантаніду та зменшенням іонного радіусу зростає ковалентний внесок у зв'язку Ln-O та зміцнюється іонний зв'язок.

3. Методом радикальної полімеризації на основі мономерних комплексів Sm(III) та Eu(III) з  $\text{mphpd}$  вперше одержано 10 металополімерів та кополімерів зі стиролом та вінілкарбазолом складу  $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$ ,  $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{Styrol}]_m$ ,  $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n[\text{VK}]_m$ . Знайдено умови і досліджено кінетику полімеризації та встановлено, що швидкість полімеризації комплексів практично однакова, що обумовлено близькою електронною будовою зовнішнього енергетичного рівня іонів лантанідів. Показано, що при полімеризації координаційне оточення центрального атома залишається незмінним.

4. Встановлено, що металокомплекси, гомо- і кополімери Sm(III) та Eu(III) з  $\text{mphpd}$ ,  $\text{dmhpd}$  проявляють ефективну 4- $f$  люмінесценцію у видимій області спектру, причому для змішанолігандних комплексів інтенсивність люмінесценції вища. Показано, що:

- спектри люмінесценції комплексів лантанідів в твердому стані, в розчині та в плівках аналогічні, що свідчить про близьку будову координаційного поліедру;

- інтенсивність люмінесценції сполук самарію є нижчою ніж європію за рахунок меншої різниці в енергії збудженого та основного рівнів;
  - люмінесцентні характеристики комплексів  $\text{Ln}(\text{dmhpd})_m$  нижчі, ніж для  $[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_n$ ;
  - кополімери проявляють люмінесценцію на рівні металополімерів.
5. На основі Штарківського розщеплення спектральних ліній встановлено симетрію найближчого координаційного оточення іонів лантанідів у полімерах. Показано, що комплексам на основі метакроїлацетофенону властива симетрія  $C_{3v}$ , що відповідає координаційному полієдру - двохшапкова тригональна призма, а комплекси на основі диметилгептендіону мають нижчу симетрію  $C_4$  і координаційний полієдр – квадратна антипризма.
  6. Методом динамічного розсіювання світла для мономерних і полімерних комплексів визначено розподіл частинок за радіусами у розчині диметилформаміду та хлороформу. Показано, що всі дисперсні системи є нанорозмірними з рівномірним розподілом дисперсної фази в дисперсійному середовищі.
  7. Методом електронної мікроскопії (SEM, TEM) вперше проведено дослідження синтезованих металополімерів і встановлено, що вони мають однорідну будову, а саме рівномірний розподіл лантаніду в усій полімерній матриці. Записані електроннограми свідчать про наявність дальнього порядку в полімерних структурах та підтверджують їх рентгеноаморфність.
  8. Створено 20 нових одно-, дво-, трьохшарових планарних гетероструктур на основі синтезованих металополімерів: ITO/Ln-металополімер/Al, ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/Al та ITO/PEDOT:PSS/Ln-металополімер/PVK/Al ( $\text{Ln}=\text{Sm}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III})$ ), для яких спостерігалась електролюмінесценція при напругах від 8 до 22 В. Отримані результати свідчать про перспективність використання синтезованих металополімерів, як прекурсорів в органічних електролюмінісцентних пристроях.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Петрик В.И. Антистоксовы соединения и материалы на их основе / В.И. Петрик. – Иркутск: Областная типография № 1, 2012. – 400 с.
2. Костромина Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов / Н.А. Костромина – М.: Наука, 1980. – 219 с.
3. Werts M.H.V. A Near-Infrared Luminescent Label Based on Yb<sup>III</sup> Ions and Its Application in a Fluoroimmunoassay / M.H.V. Werts, R.H. Woudenberg, P.G. Emmerink [et al] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39, N 24. – P. 4542–4544.
4. Мирочник А.Г. Фото-, механо- и термостимулированные процессы в комплексных соединениях лантаноидов и р-элементов / А.Г. Мирочник // Автореферат дисс. докт. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия. – Владивосток. – 2007. – 48 с.
5. Crosby G.A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V.66, N 12. – P. 2493–2499.
6. Гайдук М.И. Спектры люминесценции европия / Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. – М.: Наука, 1974. – 195 с.
7. Туранова О.А. Жидкокристаллические и ориентационные свойства комплексов лантаноидов с  $\beta$ -аминодикетоном / О.А. Туранова, А.Н. Туранов, И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов // *Коорд. химия.* – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 796–800.
8. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарёв // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193–1215.
9. Bhaumik M.L. Mechanism and rate of the intramolecular energy transfer process in rare earth chelates / M.L. Bhaumik, M.A. El-Sayed // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42, N 2. – P. 787–788.

10. Мартыненко Л.И. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов (III) / Л.И. Мартыненко // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 9. – С. 1969–1998.
11. Freidzon A.Y. Ab initio study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices / A.Y. Freidzon, A.V. Scherbinin, A.A. Bagaturyants, M.V. Alfimov // J. of Phys. Chem A – 2011. – V. 115, N 18. – P. 4565–4573.
12. Crosby G.A. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates / G.A. Crosby, M. Kasha // Spectrochim. Acta. – 1958. – V.10, N 4. – P. 377–382.
13. Crosby G.A. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state / G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire // J. Chem. Phys. – 1961. – V.34, N 3. – P. 743–748.
14. Пешкова В.М. Бета-Дикетоны / В.М. Пешкова., Н.В. Мельчакова – М.: Наука, 1986. – 101 с.
15. Белова Н.В. Структура и энергетика  $\beta$ -дикетонов и их соединений с металлами / Н.В. Белова // Автореферат дисс. докт. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия. – Иваново. – 2011. – 32 с.
16. Щека О.Л. Рентгеновские спектры и электронное строение  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов и алюминия / О.Л. Щека // Автореферат дисс. канд. хим. наук: 01.04.07 – физика конденсированного состояния. – Владивосток. – 1990. – 18 с.
17. Чередниченко А.И. Фотоэлектронная спектроскопия бета-дикетонатных комплексов переходных металлов и их аддуктов / А.И. Чередниченко // Автореферат дисс. канд. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия. – Владивосток. – 1990. – 16 с.
18. Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына. – М.:Наука, 1982. – 263 с.
19. Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов / Отв. ред. Л.И. Мартыненко, В.И. Спицын. – М.:Наука, 1985. – 271 с.

20.  $\beta$ -Дикетонаты металлов / Отв. ред. Л.И.Мартыненко. – Изд-во Дальневост. ун-та: Владивосток. – 1990. – Т. 1. – 219 с.
21. Henecka H., Krutz P. in "Houben Weyl's Methoden der Organischen Chemie" (E. Muller, ed). – George Thieme Verlag: Stutgard. –1952. – V. 8. – P. 600–610.
22. Voloshanovskii I.S. Movchan T.I., Pakarina L.Yu. // Abstracts of the International School-Seminar for Young Scientist “Non Traditional Methods of Polymer Synthesis”. – 26 March – 6 April 1990. – Alma-Ata, Kazakhstan. – P. 164–165.
23. Петроченкова Н.В. Синтез, спектрально-люминисцентные и полимеризационные свойства акрилатодибензоилметаната европия (III) / Н.В. Петроченкова, М.В. Петухова, А.Г. Мирочник, В.Е. Карасев // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 9. – С. 717–720.
24. Золотарева Н.В.  $\beta$ -Дикетоны и их производные в золь-гель-процессах / Н.В. Золотарева, В.В. Семенов // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 10. – С. 964–987.
25. Органические реакции / Под ред. Р. Адамс – М.:Изд-во иностр. лит-ры, 1956. – Т.8. – 580 с.
26. Otway D.J. Group 2 element  $\beta$ -diketonate complexes: synthetic and structural investigations / D.J. Otway, W.S. Rees Jr. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 210 N 1. – P. 279–328.
27. Manyik R.M. Improvement of Boron Fluoride Method of Acylation of Ketones to Form  $\beta$ -Diketones. Ring Opening of 2-Acyl Cyclic Ketones to Form Keto Acids / R.M. Manyik, F.C. Frostick Jr., J.J. Sanderson, C.R. Hauser // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75, N 20. – P 5030–5032.
28. Sasaki T. Synthesis of adamantane derivatives. 59. Reactions of some electrophilic adamantane derivatives with unsaturated organosilanes / T. Sasaki, A. Nakanishi, M. Ohno // *J. Org. Chem.* – 1982. – V. 47, N 17. – P. 3219–3224.
29. C. Wiles The regioselective preparation of 1,3-diketones / C.Wiles, P. Watts, S.J. Haswell, E. Pombo-Villar // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43. – P. 2945

30. Мешкова С.Б. Получению и люминесцентные свойства комплексов Pr(III), Sm(III), Eu(III), Nd(III) и Yb(III) с производными пропан-1,3-диона / С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.С. Матийчук [и др.] // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, №4. – С. 305–311.
31. Мешкова С.Б. Зв'язок між складом, стійкістю і спектральними властивостями комплексів 4f-елементів та їх використання в люмінесцентному аналізі / С.Б. Мешкова // Автореферат дис. докт. хім. наук: 02.00.01 – неорганічна хімія. – Одеса. – 2001. – 23 с.
32. Li L. Zinc-Mediated C–C Bond Sigmatropic Rearrangement: A New and Efficient Methodology for the Synthesis of  $\beta$ -Diketones / L. Li, P. Cai, D. Xu [et al] // J. Org. Chem. – 2007. –V. 72, N 21. – P. 8131-8134.
33. Stephane B. Selective Addition of Organolithium Reagents to BF<sub>2</sub>-Chelates of  $\beta$ -Ketoesters / B. Stephane // Org. Lett. – 2010. – V. 12, N 13. – P. 2900–2903.
34. Sada M. A Tandem Reaction Initiated by 1,4-Addition of Bis(iodozincio)methane for 1,3-Diketone Formation / M. Sada, S. Matsubara // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, N 2. – P. 432-433.
35. Sato K. Direct Synthesis of 1,3-Diketones by Rh-Catalyzed Reductive  $\alpha$ -Acylation of Enones / K. Sato, S. Yamazoe, R. Yamamoto [et al] // Org. Lett. – 2008. – V. 10, N 12. – P. 2405 – 2408.
36. Волошановский И.С. Синтез функциональных мономеров на основе  $\beta$ -дикетоннов / И.С. Волошановский, Т.И. Манаева, О.В. Шевченко, В.П. Мамонтов // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, №2. – С. 283–287.
37. Волошановский И.С. Синтез мономеров и полимеров на основе  $\beta$ -дикетоннов / И.С. Волошановский, Т.Д. Бутова, О.В. Шевченко // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 1504–1507.
38. Мовчан Т.И. Новый способ получения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\beta$ -дикетоннов / Т.И. Мовчан, И.С. Волошановский // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, №10. – С. 2393–2396.
39. Teyssie Ph. Synthesis and polymerization of methacroylacetone / Ph. Teyssie, G. Smets // Makromol. Chem. – 1958. – V. 26, N 3. – P.245–251.

40. Kosanović Dj. Methacrylacetone monomer and the derived chelating resins / Dj. Kosanović, A.R. Despić // Glasnic Hem. Drustva (Beograd ). – 1962. – V. 27, N 4.– P. 190–199.
41. Linn B.O. Synthesis of Certain  $\beta$ -Diketones from Acid Chlorides and Ketones by Sodium Amide. Mono versus Diacylation of Sodio Ketones with Acid Chlorides / B.O. Linn, C.R. Hauser // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, N 23. - P. 6066–6070.
42. Уфлянд Г.Е. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Комплексы переходных металлов с метакроилацетофеноном / Г.Е. Уфлянд, И.А. Ильченко, А.Г. Стариков [и др.] // Изв. АН. Сер. хим.– 1990. – № 1. – С. 451–452.
43. Смит В. А., Глава 5.3. Реакция Хека // Основы современного органического синтеза. Смит В. А., Дильман А. Д. — М.: Бинوم. Лаборатория знаний, - 2009. — С. 111—117.
44. Ponticello I. Preparation of new reactive methylene monomers / I. Ponticello, R.L. Furman // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.Ed. – 1974 – V. 12, N 5. – P. 985–992.
45. Southard G.E. Synthesis of Vinyl-Substituted  $\beta$ -Diketones for Polymerizable Metal Complexes / G.E. Southard, G.M. Murray // J. Org. Chem. – 2005 –V. 70, N 22. – P. 9036–9039.
46. Katritzky A.R.  $\gamma,\delta$ -Unsaturated  $\beta$ -Diketones by Acylation of Ketones / A.R. Katritzky, N.K. Meher, S.K. Singh // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70, N 19. – P. 7792–7795.
47. Olivier J.H. 3-Substituted-2,4-pentanedionates: ligands for photoactive supramolecular assemblies / J.H. Olivier, J. Harrowfield, R. Ziessel // Chem. Commun. – 2011. – Vol 47. – P. 11176–11188.
48. Петрянина А.И. Взаимодействие 1, 3-дикарбонильных соединений с хлорацетиленфосфонатами / А.И. Петрянина, Н.Г. Дидковский, А.В. Догадина, Б.И. Ионин // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 9. – С. 1577–1581.



49. Georg Thime Verlag Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weyl). Ketone II. – Stuttgart – 1976. – Bd. 712a, 2b, 2c.
50. Подъячев С.Н. Синтез и структура комплекса 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)ацетилацетоната Cu(II) / С.Н. Подъячев, С.В. Бухаров, И.А. Литвинов [и др.] // Журн. общ. химии. – 2004 - Т. 74, № 11. – С. 1775–1781.
51. Rueping M. Efficient Metal-Catalyzed Direct Benzoylation and Allylic Alkylation of 2,4-Pentanediones / M. Rueping, B.Y. Nachtsheim, A. Kuenkel // Org. Lett. – 2007. – V. 9, N 5. – P. 825–828.
52. Wang G.W. Phosphotungstic Acid Catalyzed Direct Benzoylation of  $\beta$ -Dicarbonyl Compounds / G.W. Wang, Y.B. Shen, X.L. Wu // Eur. J. Org. Chem. – 2008. – V. 2008, N 29. – P.4999–5004.
53. Adams J.T. The Acylation of Ketones with Aliphatic Anhydrides by Means of Boron Trifluoride. Synthesis of  $\beta$ -Diketones / J.T. Adams, C.R. Hauser. J. Am Chem. Soc. – 1945. – V. 67, N 2. – P. 284–289.
54. Ramirez F. Molecular rearrangements during solvolyses of pentaoxyphosphoranes. Polyketones derived from phthalaldehyde and terephthalaldehyde / F. Ramirez, S.B. Bhatia, A.V. Patwardhan, C.P. Smith // J. Org. Chem. –1967. – V.32, N 11. – P. 3547–3553.
55. Komiya S. Preparation of Acyl(carboxylato)nickel and -palladium complexes  $M(\text{COR})(\text{OCOR}')\text{L}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) and Reversible reductive Elimination of Carboxylic Anhydrides,  $\text{RCOOCOR}'$  / S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto // Chem. Lett. – 1981. – V. 10, N 2. – P. 193–196.
56. Скопенко В.В. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих  $\beta$ -дикетонных и их структурных аналогов / В.В. Скопенко В.М. Амирханов, Т.Ю. Слива [и др.] // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 8. – С. 797–813.
57. Мовчан Т.И. Комплексные соединения переходных металлов на основе метакроилацетона / Т.И. Мовчан, А.Г. Стариков, И.Н. Ивлева [и др.] / Известия АН. Сер. хим. – 1992. – № 3. – С. 694–699.

58. Кузьмина Н.П. Структура и летучесть фенантролин- $\beta$ -дикетонатных комплексов РЗЭ / Н.П. Кузьмина, А.В. Миронов, А.Ю. Рогачев // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 1. – С. 15–23.
59. Суглобов Д.Н. Летучие органические и комплексные соединения f-элементов / Д.Н. Суглобов, Г.В. Сидоренко, Е.К. Легин – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 208 с.
60. Кузьмина Н.П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н.П. Кузьмина, С.В. Елисеева // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 80–96.
61. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // Chem. Rev. – 2009. – V. 109, N 9. – P. 4283–4374.
62. Мартыненко Л.И. Комплексоны редкоземельных элементов / Л.И. Мартыненко // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Т. 29, № 3. – С. 301–308.
63. Нейланд О.Я. Структура и таутомерные превращения  $\beta$ -дикарбонильных соединений. О.Я. Нейланд, Я.П. Страдынь, Э.А. Силиныч. – Зинатне, Рига, 1977. – 448 с.
64. Martynenko L.I., Spicyn V.I. In Adv. Inorg. Chem. L.: Pergamon Press, 1983. P. 139-155.
65. Давиденко Н.К. Спектры и структура комплексных соединений лантанидов / Н.К. Давиденко // Автореферат дисс. докт. хим. наук: 070 – неорганическая химия. – Киев. – 1971. – 45 с.
66. Peppard D.F. Analogous actinide (III) and lanthanide (III) tetrad effects / D.F. Peppard, S.A.A. Blomquist, E.P. Horwitz [et al.] // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1970. – V. 32, N 1. – P. 339–343.
67. Jorgensen C.K. The "Tetrad Effect" of Peppard is a Variation of the Nephelauxetic Ratio in the Third Decadal / C.K. Jorgensen // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1970. – V. 32, N 9. – P. 3127–3129.

68. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth // Ed. K.A. Gschneidner Jr., J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. – Elsevier North-Holland, 2005. – Vol. 35. – P. 107–272.
69. Sastri V.S., Bünzli J.-C., Ramachandra Rao V., Rayudu G.V.S., Perumareddi J.R. Modern aspects of rare earths and their complexes. Elsevier North-Holland, Amsterdam – 2003. – 995 p
70. Shibata S. Molecular structures of dipivaloylmethane complexes of lanthanides of samarium to holmium as determined by gas electron diffraction / S. Shibata, K. Iijima, T. Inuzuka [et al.] // J. Mol. Struct. – 1986. – V. 144, N 3-4. – P. 351–357.
71. Нехорошков В.П. О взаимодействии между ИК-спектральными свойствами  $\beta$ -дикетонатов 3d-переходных металлов и их строением // В.П. Нехорошков, Г.Л. Камалов, И.И. Желтвай [и др.] // Коорд. химия. – 1984. – Т. 10, № 4. – С. 459–465.
72. Carnall W.T. The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, / Ed. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. – Elsevier North-Holland, 1979. – Vol. 33. – P. 171–208.
73. Peacock R.D. The Intensities of Lanthanide f-f Transitions / Peacock R. D. // Structure and Bonding. -1975. – V. 22.- P. 83–122;
74. Görrler-Walrand C., Binnemans K. Spectral intensities of f–f transition // in K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (ed.) – Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth – Elsevier North-Holland, 1998. – V. 25. – P. 101–264.
75. Henrie D.E. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes / D.E. Henrie, R.L. Fellows, G.R. Choppin // Coord. Chem. Rev. – 1976. – V.18, N 2. – P 199–224.
76. Бельтюкова С.В. Корреляция интенсивности сверхчувствительных переходов в растворах комплексов с поляризуемостью молекул лиганда / С.В. Бельтюкова, Н.А. Назаренко, Т.Б. Кравченко [и др.] // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 259. – С. 139–141.

77. Krupke W.F. Optical Absorption and Fluorescence Intensities in Several Rare-Earth-Doped  $Y_2O_3$  and  $LaF_3$  Single Crystals / W.F. Krupke // *Phys. Rev.* – 1966. – V.145. – P. 325 – 337.
78. Полуэктов Н.С. «Сверхчувствительные» переходы в спектрах люминесценции ионов самария и европия в растворах некоторых комплексов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова [и др.] // *Докл. АН СССР.* – 1975. – Т. 220. – С. 1133–1136.
79. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова – К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
80. Мищенко А.М. Тенденция изменения нефелоксетического эффекта в ряду комплексов лантанидов с аллилацетоацетатом / А.М. Мищенко, Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая, А.А.Роговцов // *Журн. прикл. спектр.* – 2014. – Т. 81, № 6 – С. 817–823.
81. Горюшко А.Г. Корреляция между нефелоксетическим эффектом в моно- $\beta$ -дикетонатах европия и индукционными свойствами заместителей  $\beta$ -дикетонов / А.Г. Горюшко, Н.К. Давиденко // *Теор. и экспер. химия.* – 1976. – Т. 12, №.4.– С. 555–558.
82. Tsaryuk V. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation / V. Tsaryuk, V. Zolin, J. Legendziewicz // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102-103. – P. 744–750.
83. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complexes of europium / Weissman S.I. // *J. Chem. Phys.* – 1942. – V. 10, N 4. – P. 214 – 217.
84. Förster Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / Th. Förster // *Ann. Phys.* – 1948. – V. 437, N 1. – P. 55–75.
85. Dexter D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D.L. Dexter // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – P. 836–850.
86. Ермолаев В.Л. Безизлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов – Л.: Наука, 1977. – 311 с.

87. Matsuda Y. Mechanism of Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates as Revealed by Infrared Absorption Measurements / Y. Matsuda, S. Makishima, S. Shinoya // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1969. – V. 42, N 2. – P. 356–362.
88. Ермолаев В.Л. Константы скоростей внутримолекулярного переноса энергии в комплексах ионов редких земель с ароматическими кислотами / В.Л. Ермолаев, Н.А. Казанская, А.В. Мошинская, Ю.И. Херузе // *Оптика и спектроскопия.* – 1972. – Т. 32, № 1. – С. 82–85.
89. Kido J. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials / J. Kido, Y. Okamoto // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102, N 6. – P. 2357–2368.
90. Sato S. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth  $\beta$ -diketone Chelates / S. Sato, M. Wada // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 43, N 7. – P. 1955–1962.
91. Ying L. Excited State Properties and Intramolecular Energy Transfer of Rare-Earth Acylpyrazolone Complexes / L. Ying, A. Yu, X. Zhao [et al] // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 47. – P. 18387–18391.
92. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala [et al] // *J. Lumin.* – 1997. – Vol. 75, N 2. – P. 149–169.
93. Archer R.D. Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium (III) Schiff Base Complexes / R.D. Archer, H. Chen, L.C. Thompson // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37, N 8. – P. 2089–2095.
94. Voloshin A.I. Water enhances the luminescence intensity of  $\beta$ -diketonates of trivalent samarium and terbium in toluene solutions / A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, V.P. Kazakov // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2000. – V. 134, N 1-2. – P. 111–117.
95. Ostakhov S.S. The influence of excitation of the 4f-orbital of Eu(FOD)(3) on complex-formation with adamantanone and anomalous enhancement of Eu<sup>3+</sup> luminescence under the action of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O molecules in toluene / S.S. Ostakhov, A.I. Voloshin, V.P. Kazakov, N.M. Shavaleev // *Russ. Chem. Bull.* – 1998. – V. 47, N 8. – P. 1466–1471.

96. Kazakov V.P. The anomalous influence of water on the intensity and lifetime of fluorescence in tris(benzoyltrifluoroacetate) europium (III) / V.P. Kazakov, A.I. Voloshin, S.S. Ostakhov, N.M. Shavaleev // *Mendeleev Commun.* – 1998. – V. 8, N 2. – P. 47–49.
97. Smentek L. Judd-Ofelt theory: past, present and future / L. Smentek // *Molecular Physics.* – 2003. – V. 101, N 7. – P. 893–897.
98. Thompson L. Structure, photophysics and magnetism of a europium mixed complex,  $\text{Eu}(\text{HFAA})_3\text{bipy}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , in the solid state and solution / L. Thompson, J. Legendziewicz, J. Cybinska [et al] // *J. Alloys Compounds.* – 2002. – V. 341, N 1-2. – P. 312–322.
99. Sager W.F. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth  $\beta$ -Diketone Chelates / W.F. Sager, N. Filipescu, F.A. Serafin // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69, N 4. – P. 1092–1100
100. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами / А.Д. Помогайло – М.: Наука, 1991. – 448 с.
101. Помогайло А.Д. Исследование иммобилизованных катализаторов XVI. Изучение структурных особенностей и каталитических свойств закрепленных моно- и биядерных комплексов кобальта / А.Д. Помогайло, И.Е. Уфлянд, Н.Д. Голубева // *Кинетика и катализ.* – 1985. – Т. 26, № 6. – С. 1404–1410.
102. Marvel C.S. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives II / C.S. Marvel, N. Tarköy // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1957. – V. 80, N 4. – P. 832–835.
103. Marvel C.S. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives I / C.S. Marvel, N. Tarköy // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79, N 22. – P. 6000–6002.
104. Joshi R.M. Studies on polymeric Chelates / R.M. Joshi, M.M. Patel // *J. Macromol. Sci. Chem.* – 1983. – V. 19, N 6. – P. 919–927.

105. Teyssie P. High Polymer Chelates – V. Structure and Physico-Chemical Properties of Polymeric Chelates / P. Teyssie // *Chimia*. – 1966. – V. 20, No. 2. – P. 45–50.
106. Разиков Р.К. ЭПР-Исследование медных комплексов сополимеров N- (2-гидроксипропил)метакриламида и метакриловой кислоты и их аминокислотных производных / Р.К. Разиков, В.А. Ли, М.М. Турганов, А.И. Кокорин // *Высокомол. соед.* – 1993. – Т. 35, №4. – С. 399–402.
107. Уфлянд И.Е. Исследование иммобилизованных катализаторов ХХП. Изучение пространственного строения и каталитических свойств закреплённых моно- и биядерных хелатов никеля / И.Е. Уфлянд, А.Д. Помогайло, М.О. Горбунова [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 1987. – Т. 28, № 3. – С. 613–618.
108. Полинский А.С. Особенности взаимодействия ионов Cu(II) с поли-4-винилпиридином в кислой среде / А.С. Полинский, В.С. Пшежецкий, В.А. Кабанов // *Высокомолек. соед.* – 1985. – Т. 27А, № 11. – С. 2295–2299.
109. Голина Л.В. Конформационные изменения макромолекул поли-4-винилпиридина при взаимодействии с ионами меди / Л.В. Голина, В.А. Носкин, М.А. Иванова [и др.] // *Высокомолек. соед.* – 1985. – Т. 27А, № 9. – С. 1823–1828.
110. Давыдова С.Л. Комплексы 3d-переходных металлов с макромолекулярными лигандами b-дикарбонильного типа / С.Л. Давыдова, В.А. Барабанов, М.А. Платэ // *Журн. неорг. химии.* – 1975. – Т. 20, № 7. – С. 1867–1871.
111. Nose Y. Synthesis of new chelate-polymers and its catalytic activities / Y. Nose, M. Hatano, S. Kambara Synthesis of new chelate-polymers and its catalytic activities // *Macromol. Chem. Phys.* – 1996. – V. 98, N 1. – P. 136–147.
112. Chapin E.S. The preparation and properties of chelates of transition metal ions with the homopolymers and copolymers of p-vinylbenzoylacetone / E.S. Chapin, E.F. Twohig, L.D. Keys, K.U. Goraki // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1982. – V.112, N 3. – P.811–820.

113. Помогайло А.Д. Макромолекулярные металлохелаты / А.Д. Помогайло, И.Е. Уфлянд – М.: Химия, 1991. – 304 с.
114. Помогайло А.Д. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе / А.Д. Помогайло, В.С. Савостьянов – М.: Химия, 1988. – 221с.
115. Помогайло А.Д. Металлосодержащие мономеры: успехи в полимеризации и сополимеризации / А.Д. Помогайло, В.С. Савостьянов // Успехи химии. – 1991. – Т.60, №7. – С. 1513–1531.
116. Джармалиева Г.И. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщ. 7. Полимеризация акрилатов переходных металлов / Г.И. Джармалиева, А.Д. Помогайло, С.П. Давтян В.И. Пономарев // Изв. АН СССР. Сер. химич. – 1988. – № 7. – С. 1531–1536.
117. Шевченко О.В. Синтез та перспективи використання нових полімерних матеріалів на основі  $\beta$ -дикетонів / О.В. Шевченко, І.С. Волошановський // Тези доп. I Всеукраїнської конф. "Сучасні проблеми неорганічної хімії". – 12-14 жовтня 1999ю – Київ. Україна. – С. 156.
118. Гришин Д.Ф. Координационно-радикальная сополимеризация виниловых мономеров в присутствии органических соединений элементов III-V групп / Д.Ф. Гришин // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 10. – С. 1007–1019.
119. Hanabusa K. Synthesis, polymerization, copolymerization, and transition-metal coordination of 4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)styrene and its polymers and copolymers / K. Hanabusa, A. Nakamura, T. Kouama, H. Shirai // Macromol. Chem. Phys. – 1992. – 193, N 6. – P. 1309–1319.
120. Lishinsky V.L., Travin S.O., Rahnianskojra A.A., Psheshetsky V.S. // 4 Germ. – USSK Symp. Polym. Sci. Mod. Dev. Polym. Chem. and Rhys. – Sept. 30. – Oct. 5 1990. – Bischofsgrun near Bayreuth. – P. 35.
121. Валуев Л.И. Влияние неорганических комплексообразователей на радикальную сополимеризацию / Л.И. Валуев, В.П. Зубов, В.А. Кабанов, В.А. Каргин // ДАН СССР. – 1969. – Т.185, № 2. – С. 342–345.
122. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. Частина I. Радикальна полімеризація / Гетьманчук Ю.П. – Київ: Київський університет. – 1999. – 143 с.



123. Voloshanovsky I.S. Synthesis of vinylporphyrin metallocomplexes and their copolymerization with methylmethacrylate and acrylonitrile / I.S. Voloshanovsky, N.A. Kitsenko, Yu.V. Ishkov, A. Merz // *Ukr. Polymer J.* – 1995. – V.4, No. 1-2. – P.50–56.
124. Tujii Y. Template Synthesis of Polymer Schiff Base Cobalt(III) Complex and Formation of Specific Cavity for Chiral Amino Acid / Y. Tujii, K. Kikuchic, K. Matsutani // *Chem. Lett.* – 1984. – V. 13, N 9. – P. 1487–1490.
125. Липатов Ю.С. Структурные особенности полимерных систем на основе макродиизоцианатов и хелатов трехвалентных металлов / Ю.С. Липатов, Л.Ф. Косянчук, Л.А. Косенко [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 1992. – Т. А34, № 1. – С.129–137.
126. Мовчан Т.И. Радиальная полимеризация метакроилацетонатов некоторых переходных металлов / Т.И. Мовчан, И.С. Волошановский, А.Д. Помогайло // *Изв. РАН, сер.химич.* – 1993. – № 12. – С. 2060–2064.
127. Платэ Н.А. Особенности реакций макромолекул, связанные с полимерным состоянием вещества. В сб.: *Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул* / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1968. – С. 250–275.
128. Давыдова С.А. Синтез карбоцепных полимеров с функциональными группами сложноефирной конденсацией / С.А. Давыдова, Н.А. Платэ, Е.Д. Кукина, В.А. Каргин // *ДАН СССР*. – 1966. – Т.169, №2. – С. 378–381.
129. Li S. Antenna-functionalized dendritic b-diketonates and europium complexes: synthetic approaches to generation growth / S. Li, W. Zhu, Zh. Xu [et al] // *Tetrahedron*. – 2006. – V. 62, N 21. – P. 5035–5048.
130. Songzhu L. Fabrication of Eu(III) complex doped nanofibrous membranes and their oxygen-sensing properties / L. Songzhu, D. Xiangting, W. Jinxian [et al] // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2010. – V. 77, N 4. – P. 885–889.
131. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* / Yersin H. (ed.) – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 438 pp.

132. Carter S.A. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance / S.A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg [et al] // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70, N 16. – P. 2067–2069.
133. Brütting W. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials / W. Brütting, S. Berleb, A.G. Mückl // Org. Electron. – 2001. – V. 2, N 1. – P. 1–36.
134. Luminescence. From Theory to Applications / Ronda C. (ed.) – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 260 pp.
135. Kido J. Electroluminescence in a Terbium Complex / J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi // Chem. Lett. – 1990. – V. 19, N 4. – P. 657–660.
136. Xiang N.J. Preparation and photoluminescence of a novel  $\beta$ -diketone ligand containing electro-transporting group and its europium(III) ternary complex / N.J. Xiang, L.M. Leung, S.K. So, M.L. Gong // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2006. – V. 65, N 3-4. – 907–911.
137. Semenov V.V. Europium, terbium, and ytterbium 3-(3'-triethoxysilylpropyl)pentane-2,4-dionates. Synthesis and the formation of luminescent sol-gel films / V.V. Semenov, N.F. Cherepennikova, I.S. Grigor'ev [et al.] // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – V. 33, № 1. – P. 68–78.
138. Morais C.R.S. Thermal decomposition of lanthanide(III) complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione / C.R.S. Morais, C.G. Gameiro, P.A. Santa-Cruz [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – V. 87, N 3. – P. 887–891.
139. Katkova M.A. Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)] N,O-chelated complexes for organic light-emitting devices / M.A. Katkova, A.P. Pushkarev, T.V. Balashova [et al] // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21, N 41. – P. 16611–16620.
140. Okada K. Red Organic Electroluminescent Devices Based on Novel Furan-Contained Eu Complex as an Emitting Layer / K. Okada, M. Uekawa, Wang Y.-F. [et al] // Chem. Lett. – 1998. – V. 27, N 8. – P.801–802.

141. Okada K. A novel red organic electroluminescent device using Eu complex as an emitting layer / K. Okada, Y.-F. Wang, T. Nakaya // Synth. Met. – 1998. – V.97, N 2. – P. 113–118.
142. Okada K. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices based on a novel thiophene-containing europium complex as an emitting layer / K. Okada, Y.-F. Wang, T.-M. Chen [et al] // J. Mater.Chem. –1999. – V. 9, N 12. – P. 3023–3029.
143. Pyo S.W. White-light-emitting organic electroluminescent devices using new chelate metal complexes / S.W. Pyo, S.P. Lee, H.S. Lee [et al] // Thin Solid Films. – 2000. – V. 363, N 1-2. – P. 232–235.
144. Yu S. Efficient Electroluminescence from New Lanthanide ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) Complexes / S. Yu, L. Zhou, H. Zhang Lee [et al] // Inorg. Chem. – 2005.-V. 44, N 5. – P. 1611–1618.
145. Еремина Н.С. Фото- и электролюминесценция разнолигандных комплексов Eu(III) / Н.С. Еремина, С.Б. Мешкова, К.М. Дегтяренко [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. – 2012. – Т.79, №2. – С.214–219.
145. Wang J. First Oxadiazole-Functionalized Terbium(III)  $\beta$ -Diketonate for Organic Electroluminescence / J. Wang, R. Wang, J. Yang [et al] // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – V.123, N 25. – P.6179–6180.
146. Liang F. Oxadiazole-Functionalized Europium(III)  $\beta$ -Diketonate Complex for Efficient Red Electroluminescence / F. Liang, Q. Zhou, Y. Cheng [et al] // Chem. Mater. – 2003. – V. 15, N 10. – P.1935–1937.
147. Sun P.-P. Europium complex as a highly efficient red emitter in electroluminescent devices / P.-P. Sun, J.-P. Duan, H.-T. Shih, C.-H. Cheng, // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P.792 – 797.
- 148 Helfrich W. Recombination Radiation in Anthracene Crystals / W. Helfrich, W.G. Schneider // Phys. Rev. Lett. – 1965. – V. 14, N 7. – P. 229–231.
149. Tang C.W. Organic electroluminescent diodes / C.W. Tang, S.A. VanSlyke // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51, N 12. – P. 913–915.

150. Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров: Пер. с англ. / Б. Рэнби, Я. Рабек – М.: Мир, 1978. – 675 с.
151. Мазуренко Є. Синтез, будова і радикальна полімеризація  $\beta$ -дикетонатних комплексів металів з ненасиченими замісниками / Мазуренко Є., Бережницька О., Зуб В. [та ін.] // Композ. полім. матер. – 2001. – Т. 23, № 2. – С. 3–9.
- 152 Федоров Я.В. Синтез та дослідження комплексу Eu(III) з метакроїлацетофеноном та металополімеру на його основі. / Федоров Я.В., Бережницька О.С., Трунова О.К., [та ін.] // Укр. хім. журн., УХЖ, 79, №3, с.25-32 (2013).
- 153 Савченко І.О. Сиром'ятніков Одержання нових полімерних матеріалів на основі ненасичених  $\beta$ -дикетонатних комплексів рідкоземельних металів для електролюмінесцентних пристроїв. / Савченко І.О., Бережницька О.С., Федоров Я.В., [та ін.] //Композитні матеріали, т.6 (2013), № 1, 52-58
- 154 Savchenko I.O. Copolymers of Rare Earth Elements Complexes With Unsaturated  $\beta$ -Diketones and N-Vinylcarbazole for OLEDs. / Savchenko I.O., Berezhnytska A.S., Fedorov Ya.V., [et al.] // Mol. Cryst. Liq. Cryst., – 2014 – Vol. 590: pp. 49–57.
155. O'Neal J.S. Determination of fluorescence efficiencies of fluorophores in highly absorbing solutions using right geometry / O'Neal J.S., Schulman S.G. // Anal. Lett. – 1986. – V. 19, N 5-6. – P. 495–501.
156. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. [et al.] // J. Luminescence. – 1997. – V. 75, N 2. – P. 149–169.
157. Nakamaru K. Synthesis, luminescence quantum yields and lifetimes of trischelated ruthenium (II) mixed-ligand complexes including 3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridyl / Nakamaru K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1982. – V. 55, N 9. – P. 2697–2705.

158. Savchenko I. Novel electroluminescent materials on polymer metal complexes. I. Savchenko, O.Berezhnytska, S.Smola, [et al.] // Functional materials, 2012, T.19 №4, С.551-557.
- 159 Savchenko I. Structural organization of polymer metal complexes with water or phenanthroline and their influence on luminescence properties. Savchenko I., Berezhnytska O., Fedorov Ya., [et al.] // Chemistry and Chemical Technology, V. 7, N.4., 2013
- 160 Денисова З.Л. Получение и характеристика тонких пленок металлополимера с координационными комплексами редкоземельных элементов. / Денисова З.Л., Олексенко .Ф., Бережницкая А.С., [и др.] // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника – 2013
- 161 Berezhnytska O. The new nanosized system on the basis Eu(III) complexes as precursors for organic electroluminescence diodes / O.Berezhnytska, I.Savchenko, Z. Denysova, [et al.] // Mol. Cryst. Liq. Cryst., – 2014 – Vol. 590: pp. 58-65.
- 162 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
- 163 Мовчан Т.И. Термическая устойчивость метакроилацетонатов и полиметакроилацетонатов переходных металлов / Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А., [та ін.] // Известия РАН, сер. химич. – 1994. – № 1. – С.43-47.
- 165 Давиденко Н. К. Закономерности смещения полос в спектрах ионов лантанидов при комплексообразовании в растворах. / Давиденко Н. К., Яцимирский К. Б. // ТЭХ. – 1970. – Т.6, № 5. – С. 620–628.
- 166 Полуэктов Н.С. О связи оптических свойств ионных ассоциатов лантанидов с квантовомеханическими характеристиками их трехвалентных ионов и природой внутрисферных лигандов / Н.С. Полуэктов, Е. И. Целик, В.Т. Мищенко, [та ін.]// Журн. неорган. химии. - 1990. - Т. 35, №5. - С. 1249 - 1253.

- 167 Трунова Е.К. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с фосфометиламиноянтарной кислотой . / Трунова Е.К., Русакова Н.В., Бережницкая А.С. [и др.] // Укр. хім. журн., УХЖ, 77, №12, с.66-73 (2011).
- 168 Li Y.-Y. Photophysical properties of ternary RE<sup>3+</sup> (RE = Eu, Tb, Sm) hybrids with  $\beta$ -diketone functionalized linkages and 4-(4-nitrostyryl)pyridine through coordination bonding /Li Y.-Y., Yan B., Guo L. // J. Fluoresc. - 2012. - V. 22, № 2. - P. 729-736.
- 169 Vicentini G. N N Dimethylacetamide (Dma) Lanthanidic Salt Adducts Considerations About Nd And Eu Spectra, / Vicentini G., Zinner L.B., Felicissimo A.M.P., [et al] // J/ Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – 41. - №11. – P. 1611 – 1614.
- 170 Г. А. Бандуркин, Б. В. Джурицкий, И. В. Тананаев. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов, Москва, Наука - 1984. - 229 с
- 171 D. J. Newman. Slater parameter shifts in substituted lanthanide ions. // J. Phys. Chem. Solids, -V. 34 – 1973. - p. 541–545
- 172 Б. Я. Мойжес, С. Г. Супрун. Электронные корреляции и поляронные эффекты в двухэлектронных системах // Физика тв. тела, -Т. 25 - 1983 – с. 2650–2654
- 173 Sinha S.P. Spectroscopic Investigation of Some Neodymium // Spectrochim. Acta. – 1966. – V.22. – P. 57 – 62.
- 174 Görller-Walrand C., Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, vol. 25 / Ed. K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. – Elsevier North-Holland, 1998. – P. 101–264.
- 175 Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Мищенко В.Т., Лауэр Р.С.// Доклады АН СССР. – 1972. – Т.206, - №6. – С.1345 – 1354.
- 176 Markham J.P.J. High-efficiency green phosphorescence from spin-coated single-layer dendrimer light-emitting diodes / Markham J.P.J., Lo S.C., Magennis S.W. [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 2002. - V. 80, № 15. - P. 2645-2647

- 177 Yersin Ed.H. Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials / Ed.H. Yersin. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. - 438 p.
- 178 Yan B., Xie Q. A novel dimeric complex of dysprosium with pyridine-3-carboxylic acid: structure and photophysical properties// J.Coord. Chem.-2003.- V. 56, №15.- P.1285-1290.
- 179 Трунова О.К Мономерні та полімерні комплекси ербію (III) з б-дикарбонільними лігандами./ Трунова О.К., Бережницька О.С., Іваха [та ін.] // Укр.хім журн., - 2015 – Т.81, №9 - С.12 – 19.
- 180 Пушкарев А.П. Электролюминесцентные свойства ИК-излучающих комплексов редкоземельных металлов. – Автореф. дисс. канд.хім.наук – 2014, Нижний Новгород, 21 с.
- 181 Ліціс О.О. Синтез та дослідження координаційних сполук лантаноїдів лігандами карбациламідфосфатного типу. Автореф. Дисс. канд.хім.наук – 2013, Київ, 21 с.
- 182 Алешин А.Н. Органические светодиоды на основе пленок поливинилкарбазола, легированных полимерными наночастицами. / Алешин А.Н., Соколовская А.Д., Щербаков И.П., [и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, вып. 3. - С. 617 - 621